

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO NA OBTENÇÃO DE
BIODIESEL DE CATALISADORES DE CaO E SnO₂ SUPORTADOS EM
CINZAS DE CASCA DE ARROZ**

ANA BRÍGIDA SOARES

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE-UENF

**CAMPOS DOS GOYTACAZES- RJ
DEZEMBRO-2009**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO NA OBTENÇÃO DE
BIODIESEL DE CATALISADORES DE CaO E SnO₂ SUPORTADOS EM
CINZAS DE CASCA DE ARROZ**

ANA BRÍGIDA SOARES

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor (DSc) em Ciências Naturais.”

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Nagipe da Silva
Co-orientador: Alexandre Moura Stumbo

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE-UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES- RJ
DEZEMBRO- 2009

FICHA CATALOGRÁFICA**Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF****04/2010**

Soares, Ana Brígida

Síntese, caracterização e avaliação na obtenção de biodiesel de catalisadores de CaO e SnO₂ suportados em cinzas de casca de arroz / Ana Brígida Soares. – Campos dos Goytacazes, 2009.

xvi, 143 f. : il.

Tese (Doutorado em Ciências Naturais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas. Campos dos Goytacazes, 2009.

Orientador: Paulo Roberto Nagipe da Silva.

Co-orientador: Alexandre Moura Stumbo

Área de concentração: Catálise.

Bibliografia: f. 129-139.

1. Biodiesel 2. Catalisadores heterogêneos 3. Cinzas de casca de arroz 4. Transesterificação 5. Óleo de soja I. Universidade

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO NA OBTENÇÃO DE
BIODIESEL DE CATALISADORES DE CaO E SnO₂ SUPORTADOS EM
CINZAS DE CASCA DE ARROZ**

ANA BRÍGIDA SOARES

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor (DSc) em Ciências Naturais.”

Aprovada em 07 de dezembro de 2009.

Comissão Examinadora:

Prof. Marcelo da Silva Sthel, D. Sc- LCFIS/CCT- UENF

Prof. Herval Ramos Paes Jr., D. Sc- LAMAV/CCT- UENF

Prof. Jair C. C. Freitas, Ph.D. - FIS/CCE- UFES

Prof. Peter Rudolf Seidl, D. Sc- EQ/CT- UFRJ

Prof. Alexandre Moura Stumbo, D. Sc- LCQUI/CCT- UENF
Co- orientador

Prof. Paulo Roberto Nagipe da Silva, D. Sc- LCQUI/CCT/ UENF
Orientador

DEDICATÓRIA

*Aos meus maiores amores com todo o meu amor e minha eterna gratidão...
Se aqui cheguei foram por suas mãos.*

AGRADECIMENTOS

Quando recorro de todos os 4,5 anos envolvidos neste estudo, percebo quantas pessoas passaram por meu caminho, hora ajudando e hora tentando atrapalhar, é claro que mesmo as dificuldades nos fazem crescer, mas são as que me ajudaram que eu não poderia esquecer neste momento único em minha enorme caminhada, que quando penso que está acabando, na verdade, esta apenas começando.

Logo, não poderia deixar de agradecer ao nosso maior criador, Deus, que tornou possível a vida das pessoas mais importantes de minha vida: Ananília e José Maria, pois se hoje me torno grande, cabe ressaltar que os pilares que me sustentam são muito maiores.

Aos meus irmãos, Vívian e Leonardo, maior inspiração de minha vida.

Ao meu marido, Alisson Bernardo, sempre ao meu lado apoiando as minhas decisões e sempre presente, seja em meu coração, em meus pensamentos e, no mais importante, no meu futuro.

Ao meu orientador Prof. Dr. Paulo Roberto Nagipe pela sua atenção e dedicação na missão de orientar esta tese. Também pela compreensão, confiança e incentivo mesmo com muitas barreiras que surgiram em meu caminho.

Ao meu co-orientado Prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo, por toda dedicação, atenção, compreensão e muitos ensinamentos.

Às alunas de Iniciação científica, Monique Seufitellis, Alessandra Bernini, Larissa Merizio e Betina Pires pela vontade de aprender.

Aos técnicos; Noil Freitas pelas análises de MEV e pela atenção; Robson pelas análises de BET e amizade; e Martha Oliveira pelas conversas enriquecedoras.

À Prof. Dr. Denise Rocco de Sena pela amizade, apoio, conhecimento compartilhado e principalmente pela confiança em mim e no que faço.

Ao prof. Dr Jair C. C. Freitas (UFES), pelas análises termogravimétricas (ATG) e casca de arroz, pois sem ela este trabalho não seria possível, além do apoio sempre constante em todas as vezes que precisei.

Ao Núcleo de Caracterização de Materiais e Integridade Estrutural (NCMIE), em especial ao professor Ângelus (LAMAV) pelas análises de difração de Raios-X e MEV. E ao LECIV pelas análises de EDX, em especial a técnica Vanuzia.

Ao Técnico Roberto Couto, pela ajuda nas análises de RMN-¹H.

As grandes amigas: Maria Ivaneide, Karine Zanoteli e Elaine Rodrigues pelo apoio em todos os momentos.

Aos técnicos de laboratório do CTQ/CLQ, Paola Angélica, Heloá dos Santos, Jadson Zeni e Bruna Ferreira.

Aos colegas de laboratório e do CTQ/CLQ, em especial a Gabriel Lacayo, Araceli Nardy, Mauro César e Roberto Santos.

Ao IFES por todo apoio financeiro, na concepção de passagens, diárias, compra do reator encamisado e reagentes.

A UENF pelo Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais.

E aos familiares e amigos que torceram por mim nesta caminhada.

RESUMO

Inicialmente foram sintetizados catalisadores heterogêneos ácidos e básicos encontrados na literatura, empregando suportes e fases ativas diferentes e aplicando-os na transesterificação de óleo de soja refinado. Os catalisadores básicos apresentaram maior conversão do óleo de soja em metilésteres, sendo CaO o que apresentou maior conversão (aproximadamente 20%; 60% após tratamento com $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), enquanto outros catalisadores apresentaram conversão baixa ou nula. Posteriormente, estudou-se um suporte que foi obtido a partir da casca de arroz após lixívia ácida (CCALX) e comparada com a sílica comercial (Degussa) (SiP) a análise de fluorescência de raios-X mostrou que a CCALX apresentou decréscimo da quantidade de metais alcalinos e alcalinos terrosos após a lixívia, e área específica superior ($214 \text{ m}^2/\text{g}$) à SiP ($140 \text{ m}^2/\text{g}$). Estes suportes foram impregnados com $\text{CaNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e usados com catalisadores básicos na transesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oleico, as maiores conversões obtidas foram 26% para SiCa20 e 20% para CCACa20 para a transesterificação. Como catalisadores ácidos, foram estudados SiP e CCALX impregnados com SnO_2 e a maior conversão obtida foi de 10% para SiSn20 na transesterificação. Para a esterificação, a maior conversão utilizando SiSn20 foi de 25% e 22% utilizando CCASn20. Por fim, caracterizaram-se três óleos residuais, com o objetivo de verificar o grau de degradação dos mesmos para teste de transesterificação usando o catalisador suportado em CCALX com maior conversão. O óleo de fritura que apresentou maiores graus de degradação hidrolítica e oxidativa, quando usado na transesterificação com CCACa20, apresentou conversão de 10% utilizando metanol e não houve conversão utilizando etanol.

Palavras chaves: biodiesel, catalisador heterogêneo e cinzas da casca de arroz.

ABSTRACT

Initially the heterogeneous basic and acids catalysts found in the literature were synthesized, using different active phases and applying them in the transesterification of refined soybean oil. The basic catalysts showed higher conversion of soybean oil into methyl ester, and CaO showed the highest conversion (about 20%, 60% after treatment with $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), while other catalysts showed low or no conversion. Subsequently, was studied a support that was obtained from rice husk after acid treated (CCALX) and compared to commercial silica (Degussa) (SiP), analysis of fluorescence X-ray showed that CCALX showed a decrease in the quantity alkali and alkaline earth after bleach, and more specific area ($214 \text{ m}^2/\text{g}$) SiP ($140 \text{ m}^2/\text{g}$). This material was impregnated with $\text{CaNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and the basic catalysts was used in transesterification of soybean oil and esterification of oleic acid, the highest conversions were obtained for 26% and 20% SiCa20 to CCACa20 for transesterification. The catalyst studied as acid were SiP and CCALX impregnated with SnO_2 and higher conversion obtained was 10% for SiSn20 in transesterification. For the esterification, the largest conversion using SiSn20 was 25% and 22% using CCASn20. Finally, we have characterized three residual oils in order to obtain the degree of degradation for use the oil in the transesterification using the catalyst supported on CCALX with higher conversion. The frying oil that had higher levels of oxidative and hydrolytic degradation, when used in the transesterification with CCACa20, showed conversion of 10% using methanol and no conversion using ethanol.

Keywords: Biodiesel, heterogeneous catalyst and ash rice husk.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Produção mensal de biodiesel no Brasil, em m ³	29
Figura 2: Série histórica de produtividade de soja no Brasil, em kg/ha.....	31
Figura 3: Obtenção de biodiesel a partir de ácidos graxos e triglicerídeos a partir de (i) craqueamento de óleos ou gorduras; (ii) craqueamento de ácidos graxos; (iii) transesterificação de ácidos graxos ou gorduras e (iv) esterificação de ácidos graxos.....	33
Figura 4: Reação de transesterificação.....	34
Figura 5: Mecanismo de transesterificação catalisada por base (Ma & Hanna, 1990).....	35
Figura 6: Mecanismo de transesterificação catalisada por ácido (De Pietre, 2007).....	36
Figura 7: Evolução da produção de álcool no Brasil.....	38
Figura 8: Processo de degradação do óleo de fritura (Arellano, 1993).....	41
Figura 9: Levantamento realizado sobre o número de artigos publicados no portal science direct sobre catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação para obtenção de biodiesel.....	45
Figura 10: Adsorção do metanol ao óxido metálico.....	45
Figura 11: Conversão em ésteres metílicos na transesterificação do óleo residual de soja, sob refluxo de metanol, na presença de óxidos de metais alcalinos terrosos: (□) após 0,5 h de reação; (■) para 1 h de reação (Kouzu <i>et al.</i> , 2008).....	46
Figura 12: Rota reacional da transesterificação do triacilglicerídeo com metanol, usando CaO (Kouzu <i>et al.</i> , 2008).....	47
Figura 13: Mecanismo da influência dos ácidos graxos livres, com óxido de cálcio usado como catalisador para a transesterificação de óleo de soja usado (Kouzu <i>et al.</i> , 2008).....	48
Figura 14: Difração de raios-X para o CaO calcinado em diferentes temperaturas: (1) CaO inicial, (2) 600°C, (3) 850°C, (4) 900°C, (5) 1000°C, (6) 1100°C (Huaping <i>et al.</i> , 2006).....	49
Figura 15: Estrutura da zeólita a partir de ligações tetraédricas.....	52
Figura 16: Mecanismo de formação da MCM-41 pelo método LCT (Ciesla & Schuth, 1999).....	53
Figura 17: Atribuições dos deslocamentos químicos dos grupos metileno e metila no	

triglicerídio e no éster metílico resultante, sendo tripleto (tr) e singleto (s).....	69
Figura 18: Espectro típico de RMN- ¹ H do biodiesel metílico derivado do óleo de soja com NaOH. O singleto em 3,65 ppm indica a presença do grupo metila derivado do álcool. O tripleto em 2,3 ppm corresponde ao grupo metileno ligado à carbonila, tanto na molécula do éster formada, quanto na molécula de triglicerídio do óleo de soja (ver expansão acima) (Costa Neto, 2002).....	70
Figura 19: Esquema do procedimento experimental da parte II.....	71
Figura 20: a) Sistema usado para aquecimento e agitação e b) Reator encamisado empregado nas reações de esterificação e transesterificação.....	78
Figura 21: casca de arroz a) sem lixiviação b) depois da lixiviação.....	87
Figura 22: Esquema da decomposição da casca de arroz (Liou <i>et al.</i> , 1997).....	87
Figura 23: Análise termogravimétrica da casca de arroz a) sem lixívia ácida- CA e b) com lixívia ácida- CALX, em ar sintético.....	88
Figura 24: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ das cinzas da casca de arroz, após a lixívia ácida e calcinação nas temperaturas de 500, 600 e 700°C.....	91
Figura 25: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ das amostras de cinzas da casca de arroz não lixiviadas, calcinadas nas temperaturas de 500, 600 e 700°C	92
Figura 26: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ das amostras de SiP.....	93
Figura 27: Distribuição do diâmetro de poros para as amostras de SiP depois de impregnadas com Sn e Ca.....	95
Figura 28: Distribuição do diâmetro de poros para as amostras de CCALX depois de impregnadas.....	96
Figura 29: ATG-DTG das amostras impregnadas com Sn a) SiSn20 e b) CCASn20...	98
Figura 30: ATG-DTG da amostra impregnada com Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O a) SiCa20 e b) CCACa20.....	100
Figura 31: Difratogramas de raios-X das amostras SiP e CCALX.....	102
Figura 32: Difratogramas de raios-X das amostras impregnadas com cálcio.....	102
Figura 33: Difratogramas de raios-X das amostras impregnadas com estanho.....	103
Figura 34: Microscopia eletrônica de varredura da CCA sem tratamento por lixívia ácida com aumento de a) 40, b) 180 e c) 240x.....	104
Figura 35: Microscopia eletrônica de varredura da CCA após a lixívia ácida com os aumentos de a) 40, b) 180, c) 240 e d) 1200x.....	105

Figura 36: Microscopia eletrônica de varredura da CCACa20 com aumento de a) 40, b) 240 e c) 500x.....	106
Figura 37: Microscopia eletrônica de varredura da CCASn20 com aumento de a) 40, b) 180 e c) 240x.....	107
Figura 38: Microscopia eletrônica de varredura da SiP com aumento de a) 40, b) 240 e c) 1200x.....	108
Figura 39: Microscopia eletrônica de varredura da SiCa20 com aumento de a) 40, b) 240 e c) 1200x.....	109
Figura 40: Microscopia eletrônica de varredura da SiSn20 com aumento de a) 40, b) 240 e c) 1200x.....	110
Figura 41: Conversão obtida para os catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja.....	111
Figura 42: Conversão obtida para os catalisadores na reação de esterificação do ácido oléico.....	112
Figura 43: TPD-NH ₃ dos catalisadores impregnados em SiP.....	114
Figura 44: TPD-NH ₃ dos catalisadores impregnados em CCALX.....	114
Figura 45: Teste de Kreis para o óleo de soja (A), OFC (B), OFR (C) e de OFRs (D).	117
Figura 46: Espectro de RMN- ¹ H do biodiesel etílico da fase superior. Em destaque os quadrupletos que aparecem em 3,7 e 4,2 ppm devido aos grupos metilênicos do etanol em excesso e da etoxila do éster formado.....	119
Figura 47: Espectro de RMN- ¹ H de uma mistura de biodiesel etílico com óleo de soja na proporção (1:1) em peso, destacando a sobreposição dos picos devido aos grupos metilênicos do fragmento glicerol da molécula do triglicerídeo e do grupo etoxila do éster formado (ver expansão acima) (De Pietre, 2007).....	120
Figura 48: Espectro de RMN- ¹ H do biodiesel etílico obtido a partir do óleo residual de fritura.....	124

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Políticas de adoção de biodiesel no mundo.....	26
Tabela 2: Norma de especificação para o B100, da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) Resolução nº 7, de 19.3.2008 (DOU 20.3.2008).....	28
Tabela 3: Principais ácidos graxos encontrados no óleo de soja.....	32
Tabela 4: Composição de alguns óleos vegetais.....	36
Tabela 5: Propriedade do biodiesel obtido de diferentes óleos vegetais comparadas ao diesel e B20 (20% de biodiesel e o restante de óleo diesel).....	37
Tabela 6: Características físico-químicas de biodiesel metílico e etílico e diesel.....	39
Tabela 7: Teores de ácidos graxos livres recomendados para a transesterificação alcalina.....	42
Tabela 8: Basicidade de Hamett dos compostos do tipo ABO_3 relacionados à conversão a metil ésteres.....	50
Tabela 9: Obtenção de alquil ésteres de ácido graxo via alcoólise do óleo de soja, na presença do catalisador DBTDL. Condições reacionais: 2 h de reação, relação molar álcool: óleo: catalisador- 400:100:1, agitação magnética de 1000 rpm.....	57
Tabela 10: Condição usada na reação de transesterificação para os catalisadores heterogêneos estudados.....	68
Tabela 11: Resultado de conversão na transesterificação do óleo de soja a biodiesel, via rota metílica, usando os catalisadores impregnados com carbonato de amônio.....	84
Tabela 12: Composição química das cinzas da casca de arroz.....	86
Tabela 13: Estudo da área específica de acordo com a temperatura de calcinação da casca de arroz.....	90
Tabela 14: Área específica BET e volume de poros dos catalisadores à base de sílica e cinzas de casca de arroz.....	94
Tabela 15: Porcentagem em massa de Sn e Ca nos catalisadores.....	96
Tabela 16: Valores correspondentes ao índice de acidez, porcentagem de ácidos livres e índice de saponificação.....	116

LISTA DE SIGLAS

PROBIODIESEL	Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel
B100	100% de biodiesel e 0% de diesel
B5	5% de biodiesel e 95% de diesel
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível.
ASTM	American Society for Testing and Materials
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
IUPAC	União Internacional da Química Pura e Aplicada
LCT	<i>Liquid crystal templating</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
AE BET	Área Específica calculada pelo método de Brunauer- Emmett- Teller
EDX	Fluorescência de raios-X por energia dispersiva
DRX	Difração de raios-X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TPD-NH ₃	Dessorção de NH ₃ a temperatura programada
TG	Análise termogravimétrica
DTG	Derivada termogravimétrica
RMN- ¹ H	Ressonância nuclear magnética de próton
AOCS	American Oil Chemist's Society
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
CA	Casca de arroz
CCA	Cinzas da casca de arroz
CALX	Casca de arroz lixiviada
CCALX	Cinzas da casca de arroz após a lixívia ácida
CCALXT	Cinzas de casca de arroz lixiviada, calcinada por 3 h a 500°C e posteriormente mais 2 h de calcinação.
SiP	Sílica comercial Degussa
SiPT	Sílica Comercial Degussa calcinada 3 h a 500°C e posteriormente mais 2 h de calcinação.
SiPST	Sílica comercial Degussa sem tratamento térmico.
SiCa10	SiP impregnada com 10% do metal ativo.
SiMZ	SiP impregnada com Z% do metal ativo (M).
CCAMZ	CCALX impregnada com Z% do metal ativo (M).

OFC	Óleo residual de fritura da cantina IFES
OFR	Óleo residual de fritura de residência
OFRs	Óleo residual de fritura de restaurante

ÍNDICE GERAL

1- INTRODUÇÃO	18
1.1. Aspectos Gerais.....	18
1.2. Estrutura da tese de doutorado.....	20
2- REVISÃO DE LITERATURA	23
2.1- O Estado-da-Arte do Biodiesel no Mundo.....	23
2.2- Biodiesel no Brasil	27
2.3- Óleo de soja.....	29
2.4- Transesterificação do óleo vegetal	32
2.5- Parâmetros que influenciam na reação de transesterificação.....	36
2.5.1- Álcoois primários.....	37
2.5.2- Temperatura da Reação	39
2.5.3- Relação molar álcool e óleo vegetal	40
2.5.4- Ácidos graxos livres e quantidade de água	40
2.6- Catálise na obtenção de biodiesel	43
2.6.1- Catálise homogênea	43
2.6.2- Catálise heterogênea.....	44
2.6.2.1- Óxidos metálicos.....	45
2.6.2.1.1- Óxidos de metais alcalinos terrosos	46
2.6.2.2- Suportes	51
2.6.2.2.1- Silicatos	51
2.6.2.2.2- Alumina.....	54
2.6.2.2.3- Óxido de zinco	55
2.6.2.3- Outros materiais empregados na transesterificação como catalisadores heterogêneos	55
2.7- Casca de Arroz e suas aplicações.....	58

3- JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS	62
4- METODOLOGIA.....	66
4.1. Parte I	66
4.2. Parte II	70
4.3. Parte III	80
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
6- CONCLUSÕES	124
7- PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	126
8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129

INTRODUÇÃO

1- INTRODUÇÃO

1.1- Aspectos Gerais

Desde o século XIX, a matriz energética mundial tem como base os combustíveis fósseis, sendo o petróleo a principal fonte. Este apresenta algumas desvantagens, como o fato de não ser uma fonte renovável e ser poluente (Abreu *et al.*, 2004). Nos dias atuais, a busca por fontes de energia em substituição aos combustíveis fósseis tem se tornado de extrema importância, não só sob o aspecto econômico, mas também do ponto de vista ambiental. Neste contexto, estão as fontes alternativas de energia, que apresentam como objetivo principal a redução de emissão de poluentes, além de serem renováveis. Entre elas, podemos citar: a energia hídrica, nuclear, eólica, fotovoltaica e a proveniente da biomassa (como lenha, biodiesel, biogás entre outros).

A biomassa vem sendo muito estudada como fonte de energia alternativa, visto que o Brasil apresenta vários aspectos favoráveis para a utilização deste tipo de energia, devido à sua localização, ao clima e extensão territorial. Dentre elas, o biodiesel, combustível que pode vir a solucionar muitos problemas ambientais e energéticos, é definido como uma mistura de mono-alquil ésteres de ácidos graxos derivado de óleos vegetais ou gordura animal, de acordo com a ASTM D 6751 (2008).

Além disso, a utilização do biodiesel como uma alternativa aos combustíveis tradicionais apresenta diversos atrativos: i) trata-se de um combustível líquido, portanto de aplicação mais simples; ii) pode ser obtido de fontes naturais renováveis (óleos de origem vegetal ou animal e bio-etanol); iii) apresenta baixo impacto ambiental devido à emissão mínima de poluentes (é praticamente isento de enxofre) e iv) tem características físico-químicas semelhantes às do óleo diesel, tais como viscosidade, densidade, capacidade térmica, índice de acidez, dentre outras. Este conjunto de fatores, acrescidos, no caso do Brasil, do componente social, advindo do efeito da fixação do homem no campo para o cultivo de oleaginosas, que são matérias-primas para o biodiesel, tem feito com que vários países tratem este combustível como uma alternativa energética a ser intensamente explorada (Aranda *et al.*, 2003).

Atualmente, o biodiesel é produzido, principalmente, por um processo chamado de transesterificação, cuja realização é relativamente simples, promovendo a obtenção de um combustível com propriedades similares às do óleo diesel. Nesse processo, o óleo reage com um álcool, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador (Costa Neto & Rossi, 2000).

O desenvolvimento de catalisadores que sejam eficientes na transesterificação dos triacilglicerídios e esterificação dos ácidos graxos livres presentes em óleos vegetais parece ser um dos principais desafios a serem vencidos para se obter um significativo avanço na tecnologia da produção de biodiesel. Por este motivo, os catalisadores tem atraído a atenção de diversos pesquisadores no país e no exterior.

A utilização de catalisadores alcalinos nas reações de transesterificação de óleos vegetais normalmente torna-se mais complexa quando estão presentes ácidos graxos livres. Esses, em meio alcalino, convertem-se em sais de sódio ou potássio, resultando na formação de uma emulsão contendo sabão, o que dificulta em muito a separação dos ésteres orgânicos obtidos na fase contendo o glicerol (Silva *et al.*, 2006).

A utilização de catalisadores ácidos, normalmente o H_2SO_4 (ácido sulfúrico), ácido de baixo custo e relativamente abundante, constitui-se em uma alternativa aos processos alcalinos. Porém, em meio ácido, as reações tornam-se mais lentas e, além disso, o problema de corrosão dos reatores tende a se tornar mais crítico que pela via alcalina (Silva *et al.*, 2006).

Comparado ao diesel de petróleo, o biodiesel apresenta preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial (Ramos, 1999). Entretanto, se o processo de recuperação e aproveitamento do catalisador e dos subprodutos (glicerina, entre outros) for otimizado, o biodiesel pode ser obtido a um custo competitivo com o preço comercial do óleo diesel, ou seja, aquele verificado nas bombas de postos de abastecimento. Por outro lado, enquanto combustível, o biodiesel necessita de algumas características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina, de catalisador residual e álcool excedente da reação (Costa Neto & Rossi, 2000), o que tende a elevar o custo de produção.

O biodiesel é, em geral, sintetizado via reação de transesterificação de óleos vegetais, usando como catalisador o hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio, via catálise homogênea, ou seja, o catalisador está na mesma fase dos reagentes, sendo difícil a recuperação do catalisador depois que ocorre a reação. Quando se trata da catálise heterogênea, na qual o catalisador é um sólido, a recuperação deste é facilitada, podendo dessa forma diminuir os custos do processo, pois o catalisador pode ser utilizado mais de uma vez na obtenção de biodiesel. Logo, torna-se necessário o desenvolvimento de novos materiais que possibilitem o aprimoramento da reação de transesterificação,

umentando a qualidade do produto, que será isento de catalisadores que não foram recuperados durante o processo.

Cabe ressaltar que muitos catalisadores heterogêneos estão sendo estudados para este fim, porém muitos deles são inviáveis economicamente. Neste contexto, a busca por materiais de baixo custo ou a reutilização de rejeitos torna-se de primordial interesse para a produção de catalisadores que sejam eficientes. Um exemplo é a casca de arroz (CA), que apresenta em sua composição a sílica, muito usada como suporte para catalisadores heterogêneos. Segundo Foletto *et al.* (2005), na indústria de arroz as cascas são o subproduto mais volumoso, podendo ser aproveitadas de várias maneiras, sendo uma fonte de energia praticável do ponto de vista tecnológico, pela sua queima, viável do ponto de vista econômico e ético do ponto de vista ecológico. Um outro rejeito rico em CaO (que é um dos catalisadores heterogêneos mais eficientes devido às suas características básicas) é a casca de ovo, cujo componente mais abundante é o CaCO_3 , em torno de 94%, que pode ser empregado como catalisador na reação de transesterificação (Wei *et al.*, 2009).

Desta forma, o presente trabalho tem o objetivo de elucidar a importância da catálise heterogênea através do desenvolvimento de novos catalisadores para a reação de transesterificação a partir do óleo de soja, visto que a tecnologia de plantio da oleaginosa, armazenamento e produção são bem conhecidas, além de verificar o comportamento do melhor catalisador na transesterificação do óleo residual de fritura.

1.2- Estrutura da tese de doutorado

A tese está dividida em sete capítulos. Neste primeiro capítulo fez-se uma abordagem sobre os aspectos gerais e relevantes deste tema muito discutido no Brasil e no mundo. Além disso, discute-se principalmente as formas de obtenção do biodiesel via reação de transesterificação, além de abordar os parâmetros relevantes para a sua produção e comercialização, entre outros.

No segundo capítulo, faz-se a revisão da literatura, de forma a contemplar principalmente o desenvolvimento mundial e nacional do biodiesel, a forma de obtenção deste biocombustível, desde a principal oleaginosa estudada neste trabalho, o principal tipo de reação, os parâmetros que podem afetar a conversão obtida pela reação e, por fim, a importância da catálise na reação de transesterificação, além de um levantamento dos principais catalisadores homogêneos e heterogêneos encontrados na literatura, bem

como uma abordagem sobre o emprego da casca de arroz em catálise, principalmente na obtenção de biodiesel.

No terceiro, apresentam-se as justificativas e objetivos deste trabalho.

O quarto capítulo trata da metodologia desenvolvida para a realização deste estudo. É nesta parte que estão descritos todos os equipamentos, materiais e métodos empregados para o desenvolvimento desta pesquisa.

O capítulo cinco apresenta os resultados obtidos, além de sua discussão, comparando-os quando possível com dados obtidos por outros pesquisadores.

O sexto capítulo mostra as conclusões da pesquisa, apontando algumas sugestões para trabalhos futuros.

Por fim, o sétimo capítulo apresenta as perspectivas de trabalhos futuros.

REVISÃO DE LITERATURA

2- REVISÃO DE LITERATURA

2.1- O Estado-da-Arte do Biodiesel no Mundo

Até 2012 a Argentina deverá ser responsável pela exportação de 6% de todo o biodiesel produzido no mundo, aponta um relatório divulgado pela Organização de Investigações Econômicas e Setoriais (IES), apoiado em uma grande produção de soja e na construção de grandes usinas (IES: Argentina terá 6% da produção mundial de biodiesel até 2012), atualmente é o maior exportador mundial de farelo de oleaginosas e o terceiro maior exportador de grãos, bem como óleos comestíveis, principalmente girassol e soja (Korbitz, 2006).

Na Índia, em 2005 eram consumidos 30 milhões de toneladas de óleo combustível no setor de transporte, na qual 29% era referente a gasolina e 71% referente ao diesel, porém é esperado um acréscimo de 4,85 no consumo anual de energia nas próximas décadas, logo espera-se que até 2030 a Índia consuma o dobro de combustível, o que a tornará a terceira maior consumidora de combustível no mundo, desta forma a Índia vem estudando oleaginosas promissoras para a produção de biodiesel no país, e uma oleaginosa que existe em grande quantidade é o pinhão manso (Leduc *et al.*, 2009).

Na Malásia a política nacional dos biocombustíveis, autorizou o uso do biodiesel no setor industrial e de transporte no início de 2006 com o uso em larga escala em 2007. Foi proposto também a produção de biodiesel para exportação em outubro de 2006. E no final de 2008 apresentavam como objetivo a regulamentação do uso obrigatório do B5, porém isto não foi possível devido aos altos preços das oleaginosas, desta forma espera-se esta implementação para o ano de 2009, sendo entendido para todos os setores no decorrer dos anos (Abdulla *et al.*, 2009)

Na África do Sul, um estudo foi conduzido com o objetivo de determinar as influências que o biodiesel poderia ter sobre a economia, sem afetar a produção de alimentos. Foi concluído que o biodiesel poderia substituir 20% do diesel importado pelo país. Portanto, o governo decidiu oferecer uma redução de 30% sobre a tributação de combustíveis para o biodiesel. O conselho sul-africano de padronização propôs uma norma para o biodiesel com base na legislação europeia, promovendo apenas algumas mudanças como número de iodo e a permissão para o uso de outros ésteres. As matérias-primas de interesse incluíram o óleo de soja e o óleo de pinhão-manso (Korbitz, 2006).

Na China, o óleo de colza, amendoim e óleos reciclados de fritura estão sendo investigados e utilizados para testes de produção de biodiesel. Todos os produtores de biodiesel estão produzindo de acordo com a norma europeia EN 14214. Uma planta química de gorduras vegetais, que entrou em operação em junho de 2001, em Gushan, se estabeleceu como o primeiro produtor comercial de biodiesel (Korbitz, 2006).

A cidade de Quioto introduziu o biodiesel produzido a partir de óleos reciclados de fritura em 220 caminhões do sistema de coleta de lixo em 1997, e tem utilizado a mistura B20 em uma frota de 81 ônibus metropolitanos desde 2000. Se todos os descartes de óleos comestíveis fossem reciclados e reutilizados como biodiesel, um mercado de aproximadamente 30 bilhões de ienes seria provavelmente criado. No entanto, para criar tal mercado, seria necessário estabelecer um sistema integrado de reciclagem envolvendo cidadãos, companhias e administradores locais.

Nos Estados Unidos, desde o século 20, percebe-se uma petrodependência muito grande, pois neste período houve um grande crescimento populacional, assim como o aumento do consumo tanto de industrializados como de veículos automotivos. Com isso a poluição se agravou, aumentando a dependência de óleos importados. O aumento da pressão para que a poluição ambiental seja reduzida, a demanda pela elevação do valor agregado de produtos agrícolas e a necessidade de emprego criaram um importante mercado potencial para a inserção de biodiesel na matriz energética (Howell & Jobe, 2006). Desta forma, os Estados Unidos está estudando o biodiesel produzido em testes de demonstrações de projeto e empregando o B20 em todo o país de forma a tentar minimizar os impactos ambientais já existentes no país.

A União Europeia (UE) está construindo uma estratégia direcionada à utilização de energia renovável e, aos 28 de maio de 2003, a resolução europeia para promoção de biocombustíveis entrou em vigor. Este plano de ação estabeleceu que, a partir de 2005, o biodiesel deverá corresponder a uma parcela de 2% do total de combustíveis consumidos na UE. Estava também previsto que esta parcela deveria crescer gradativamente a 5,75% até o ano de 2010. A oleaginosa mais usada na Europa é a canola, e a norma europeia EN 590 para o diesel autoriza uma adição máxima de 5% de biodiesel. Embora misturas que contenham maiores proporções de biocombustível estejam previstas na legislação tributária, estas misturas não apresentam conformidade com os parâmetros previstos nas normas oficiais, portanto precisam ser classificadas com as resoluções diretivas da UE para a promoção do uso de biocombustíveis e com o decreto que estabelece a qualidade e classificação do combustível nacional (o 10º Decreto Federal de Controle de Emissões) (Kulisic *et al.*, 2007).

Com toda a preocupação ambiental a União Européia estabeleceu a meta de 5,75% de biodiesel até 2010, desta forma a Grécia adaptou a sua legislação de forma a tender esta meta e aumentar a sua produção para 135 ton em 2010. Desta forma, o governo tem implementado a sua política, na qual o ministério do desenvolvimento alocou uma quantidade de biodiesel produzido pelas companhias a obedecer uma série de critérios relevantes na legislação (Iliopoulos & Rozakis, 2010).

Na Tailândia o governo incentiva o uso do óleo de palma, incentivando a produção de bicombustível e a redução do consumo de combustível fóssil, desta forma o Ministério de energia incentivou o mandato que estipula o uso de 2% de biodiesel em 1 de fevereiro de 2008. Esta medida encorajou o uso de 1,2 milhões de litros de biodiesel por dia, chegando a 5% de biodiesel em 2010 (Papong *et al.*, 2010).

Desta forma, a ampliação do espaço concedido ao biodiesel na matriz energética em todo o mundo é resultado de uma conjunção de fatores. Inicialmente, tem-se a necessidade da redução dos gases do efeito estufa na atmosfera, em especial o CO₂. O biodiesel é considerado o neutro em carbono, ou seja, as emissões causadas pela sua queima são compensadas pela captura do carbono durante o plantio da matéria-prima. A cada litro de diesel substituído por biodiesel 2,66 quilos de carbono deixam de ser jogados na atmosfera. Com isso, muitos países se esforçam de forma a incluir em sua matriz energética tal combustível. Na tabela 1, pode-se verificar as políticas de adoção de biodiesel no mundo.

Tabela 1: Políticas de adoção de biodiesel no mundo (Revista biodieselBR, 2009).

País	% de mistura	Observações
EUA	Autorização de até 20% (ainda não é obrigatório)	<ul style="list-style-type: none"> A lei federal dá um crédito tributário de U\$ 0,50 por galão para uso em transporte; Alguns estados obrigam a utilização de 2%; 165 usinas de biodiesel construídas e 13 unidades estão em processo de construção.
China	Autorização	<ul style="list-style-type: none"> Incentivos fiscais para elevar a produção doméstica; Meta de atender 15% das suas necessidades energéticas em 2020.
Europa	2% (2005) 5,75% (a partir de 2010)	<ul style="list-style-type: none"> Para 2020, há uma previsão de 10% do uso de combustíveis nos transportes; Incentivo fiscal aos produtores e tributação elevada dos combustíveis de petróleo; Eliminação do enxofre do óleo diesel, substituindo pelo biodiesel; 185 unidades produtivas, 58 novas unidades em construção.
Alemanha	5%	<ul style="list-style-type: none"> Maior produtor mundial de biodiesel; O governo alemão concede subsídios de 47 euros para cada 100 litros de biodiesel, que estão sendo reduzidos gradativamente.
França	5%	<ul style="list-style-type: none"> Percentagem de mistura deve aumentar para 8%; Frota de ônibus urbano deve usar 30% de mistura; Produtores franceses estão isentos de pagar 22 centavos de euro do imposto sobre combustível por litro de biodiesel.
Itália	5%	<ul style="list-style-type: none">
Canadá	2% (2010)	<ul style="list-style-type: none"> Isenção fiscal de 4% sobre a produção e uso; Meta de produção de 500 milhões de litros/ano até 2010.
Brasil	3% (2008) 5% (2012)	<ul style="list-style-type: none"> 61 usinas autorizadas a funcionar; Capacidade de produção ultrapassa os três bilhões de litros.
Argentina	5% (2010)	<ul style="list-style-type: none"> Desoneração tributária para indústria do biodiesel por período de 10 anos; Demanda esperada de 785 milhões de litros em 2010.
Indonésia	2% (2010)	<ul style="list-style-type: none"> Para 2010 a meta é produzir 1,1 milhão de toneladas de biodiesel (976,9 milhões de litros) com o uso obrigatório de B2; Previsão de construção de 59 unidades industriais.
Malásia	5%	<ul style="list-style-type: none"> 5% obrigatório, o que equivale a 440 milhões de litros; Antes da elevação do preço dos óleos vegetais, o país possuía 75 novas unidades em planejamento, com uma capacidade de produção prevista de 7,5 bilhões de litros.
Tailândia	2% (2008)	<ul style="list-style-type: none"> A meta do governo é aumentar o percentual de mistura para 5%.
Colômbia	5% (2008)	<ul style="list-style-type: none"> País tem projeto para plantio de dois milhões de hectares de dendê até 2020.
Filipinas	1%	<ul style="list-style-type: none"> A partir de 2008, será exigida adição de 5% de biodiesel no óleo diesel (demanda estimada de 350 milhões de litros).
Austrália Índia	Autorização 5%	<ul style="list-style-type: none"> Cerca de 33 milhões de hectares de um total de 130 milhões hectares de terras improdutivas foram disponibilizados para o cultivo de oleaginosas.

2.2- Biodiesel no Brasil

Em maio de 2002, o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel (PROBIODIESEL) foi anunciado com o objetivo de estabelecer um marco regulatório para o desenvolvimento e a produção nacional de biodiesel. O programa foi coordenado pela Secretaria de Políticas Tecnológicas e Comerciais do Ministério da Ciência e Tecnologia. Além da produção do éster metílico de óleo de soja, o desenvolvimento do éster etílico de soja passou a ser enfatizado, porque o Brasil mantém, tradicionalmente, uma grande produção nacional de bioetanol de cana-de-açúcar. Por muitos anos, o bioetanol tem sido utilizado como combustível líquido para o setor de transportes. Uma regulamentação da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (Tabela 2) foi desenvolvida para a comercialização de biodiesel. O Brasil é um país que contém grandes plantações de oleaginosas e, conseqüentemente, usufrui de uma diversidade de plantas como palma, babaçu, soja, girassol, amendoim, mamona e dendê. Em 14/9/2004, o Congresso Nacional aprovou a Medida Provisória 214, abrindo a possibilidade de uso de biodiesel fora do campo da pesquisa, com fins efetivos de uso em larga escala. Posteriormente, em 13/1/2005, a lei Nº 11.097 regularizou a introdução do mesmo no território brasileiro, estipulando a meta de 5% de adição do produto ao óleo diesel (B5) em um prazo máximo de 8 anos (O programa, Acesso em 7 jul. 2009). Conseqüentemente, grandes investimentos serão realizados nessa área, principalmente nas regiões norte e nordeste.

Tabela 2: Norma de especificação para o B100, da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) Resolução nº 7, de 19.3.2008 (DOU 20.3.2008).

Propriedades	Limites	Métodos
Aspecto	LII	-
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	850-900	ABNT NBR 7148; 14065 ASTM D 1298; 4052
Ponto de fulgor (°C)	100 mín.	ABNT NBR 14598 ASTM D 93
Viscosidade cinemática, 40°C (mm ² /s)	3,0 - 6,0	ABNT NBR 10441 ASTM D 445
Teor de éster (% massa)	96,5	ABNT NBR 15342
Cinzas sulfatadas (%massa)	0,02 máx.	ABNT NBR 6296 ASTM D 874
Enxofre total (mg/Kg)	50	ASTM D 5453
Corrosividade ao cobre, 3h, 50°C	1 máx.	ABNT NBR 14359 ASTM D 130
Número de cetano	Anotar	ASTM D 613; 6890
Contaminação total (mg/Kg)	24 máx.	-
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,50 máx.	ABNT NBR 14448 ASTM D 664
Glicerol livre (% massa)	0,02 máx.	ABNT NBR 15341 ASTM D 6584
Glicerol total (% massa)	0,25 máx.	ABNT NBR 15344 ASTM D 6584
Fósforo (mg/Kg)	10	ABNT NBR 15553 ASTM D 4951
Ca + Mg (mg/Kg)	5	ABNT NBR 15553; 15556
Metanol ou etanol (% massa)	0,20 máx.	ABNT NBR 15343
Índice de iodo (g/100)	Anotar	-
Mono, di, triacilglicerol (% massa)	Anotar	ABNT NBR 15342; 15344 ASTM D 6584
Na + K (mg/Kg)	5 máx.	ABNT NBR 15554; 15555; 15553; 15556
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	19 máx.	ABNT NBR 14747 ASTM D 6371
Teor de água (mg/Kg)	500	ASTM D 6304
Estabilidade a oxidação a 110°C (h)	6 min.	-

Cabe ressaltar que para estas especificações acima existem também as normas européias EN que não foram citadas.

LII- límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio (ANP).

Muitas pesquisas estão sendo realizadas para o desenvolvimento e aperfeiçoamento do biodiesel, além da otimização do processo de produção para obedecer às especificações necessárias para ser comercializado sem comprometer a durabilidade do motor. Desta forma, o biodiesel já esta sendo comercializado em todo o território nacional. Na figura 1, é possível averiguar a produção de biodiesel no Brasil.



Fonte: ANP apud Anuário Estatístico de Agroenergia, 2009.

Figura 1: Produção mensal de biodiesel no Brasil, em m³.

2.3- Óleo de soja

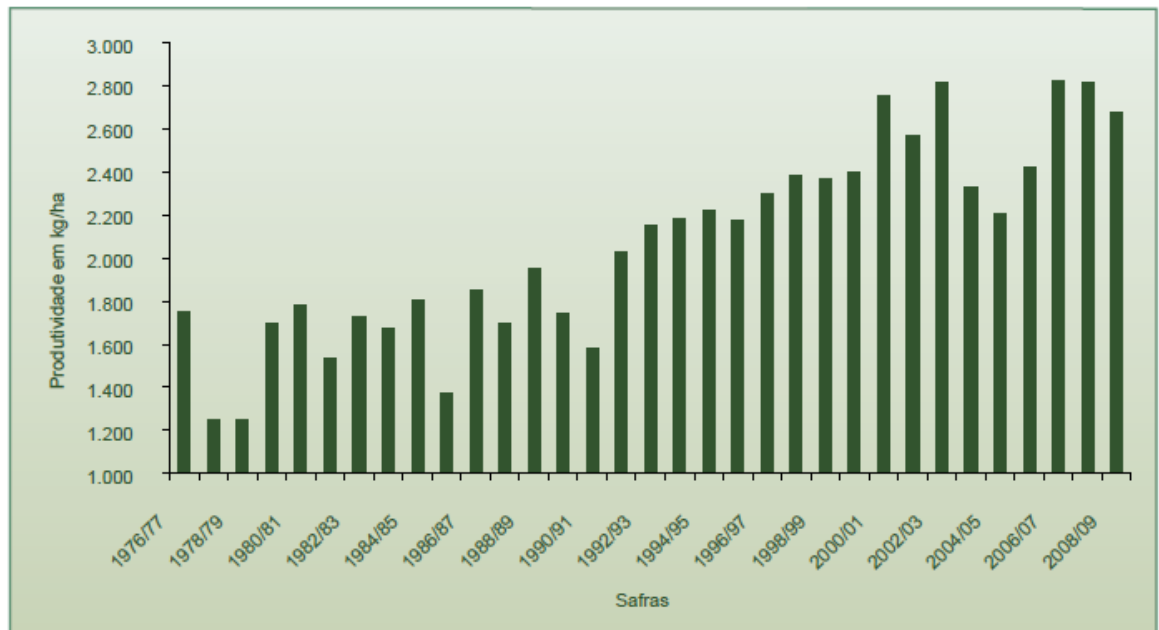
Os óleos vegetais apresentam várias vantagens para uso como combustível, como elevado poder calorífico, ausência de enxofre em suas composições e serem uma fonte renovável. Contudo, o uso direto de óleos vegetais para motores é problemático, devido à sua alta viscosidade, maior densidade e baixa volatilidade (Pinto *et al.*, 2005; Costa Neto & Rossi, 2000). Essas características geram vários problemas, como combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometimento da durabilidade do motor (Tashtoush & Al-Shyoukh/, 2003) e emissão de acroleína (substância altamente tóxica e cancerígena), formada pela decomposição térmica do glicerol. Logo, a transformação destes óleos e gorduras em ésteres de cadeia curta tem importância estratégica, pois possibilita a obtenção de um combustível com características físico-químicas semelhantes ao diesel de petróleo.

Quimicamente, os óleos e/ou gorduras possuem moléculas de triglicerídios constituídos de três ácidos graxos de cadeias longas, os quais são ligados a uma molécula de glicerol. Estes ácidos graxos diferem pelo comprimento da cadeia carbônica,

número, orientação e posição das duplas ligações presentes na cadeia (Tabela 3) (Meher *et al.*, 2006; Ma & Hanna, 1990).

Fatores como a geografia, o clima e a economia determinam o óleo vegetal de maior interesse para uso potencial nos biocombustíveis. Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídios, podem ser transformados em biodiesel (Ferrari *et al.*, 2005). Dessa forma, podem ser usados como matéria-prima os óleos das seguintes espécies vegetais: grão de amendoim, polpa de dendê, amêndoa do coco de dendê, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, semente de colza, semente de maracujá, polpa de abacate, semente da linhaça, semente de tomate, entre muitos outros vegetais em forma de semente, amêndoas ou polpas. Os óleos ou gorduras de animais também possuem estruturas químicas semelhantes aos óleos vegetais. A diferença está na combinação dos ácidos graxos com o glicerol (Parente, 2003).

A soja, apesar de ser considerada principalmente como uma fonte de proteína, constitui um componente importante no esforço de produção de biodiesel, uma vez que já dispõe de uma oferta muito grande de óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil (figura 2) provêm dessa leguminosa (Parente, 2003). Além disso, atualmente a soja domina os mercados mundiais de óleo e proteínas vegetais, apesar da competição com outras oleaginosas. As razões para tal domínio incluem fatores como as características agrônomicas favoráveis, retornos consideráveis ao produtor e processador, farelo com proteína de boa qualidade para ração animal, produtos comestíveis derivados do óleo de alta qualidade, e um mercado que absorve toda a matéria-prima produzida. A proteína e o óleo de soja oferecem benefícios aos consumidores, a um custo bem menor do que pode ser obtido de qualquer outra oleaginosa. Além disso, a soja não contém gossipol, pigmento responsável pela cor escura do óleo e princípio tóxico do farelo de algodão e nem o ácido erúico e glucosinolatos presentes na colza (Seruya, 1991).



Fonte: Anuário estatístico de agroenergia, 2009.

Figura 2: Série histórica de produtividade de soja no Brasil, em kg/ha.

Além das inúmeras vantagens do biodiesel, a reutilização de óleos e gorduras vegetais residuais de processos de frituras de alimentos tem se mostrado uma ótima alternativa, na medida em que aproveita o óleo vegetal como combustível após a sua utilização na cadeia alimentar, resultando assim num segundo uso, ou mesmo numa destinação alternativa a um resíduo poluente da produção de alimentos (ANGGRAINI-SUB, 1999). Alguns centros de pesquisa e empresas vêm investindo no aproveitamento do óleo de soja usado, reutilizando este rejeito que muitas vezes é lançado pelas residências indiscriminadamente no esgoto. Cada litro de óleo contamina um milhão de litros de água, logo a reutilização deste rejeito é de suma importância. Por outro lado, o óleo usado apresenta um alto índice de acidez, que é um parâmetro que influencia na conversão das reações quando se utiliza a catálise homogênea básica. Uma quantidade de ácidos graxos superior a 0,5% acaba consumindo parcialmente o catalisador, produzindo sabão, o que dificulta os passos posteriores do processo de separação e purificação do biodiesel (Marchetti *et al.*, 2007).

Também existe algum interesse em utilizar o óleo de mamona como matéria prima para a produção de biodiesel, pois a mamona cresce no semi-árido nordestino e pode representar uma fonte alternativa de renda. Entretanto, o biodiesel puro derivado desta matéria-prima apresenta uma alta viscosidade.

O óleo de mamona apresenta um ácido graxo em sua composição que não aparece nos outros óleos, que é o ácido ricinoléico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$,

como maior constituinte de seus triglicerídios (cerca de 89%). Embora o grupo hidroxila no óleo de rícino adicione estabilidade extra ao óleo, impedindo a formação de hidroperóxidos, a sua presença atribui ao óleo características incomuns ao óleo vegetal, como viscosidade elevada e maior solubilidade em álcoois, decorrente das ligações de hidrogênio dos seus grupos hidroxilas (Ogunniyi, 2006). Esta última característica tem sido responsável por uma das grandes dificuldades encontradas na produção de biodiesel através da reação de transesterificação do óleo de mamona, que é a separação da glicerina do álcool, de forma a atender às especificações da resolução 7/2008 da ANP.

Tabela 3: Principais ácidos graxos encontrados no óleo de soja

Ácido graxo Número de carbonos: quantidade instaurações (posição da insaturação)	Nomenclatura	Concentração (%)
C <14	-	< 0,1
C 14:0	Mirístico	< 0,5
C 16:0	Palmítico	7,0 – 14,0
C 16:1 (9)	Palmitoléico	< 0,5
C 18:0	Esteárico	1,4 – 5,5
C 18:1 (9)	Oléico	19,0 – 30,0
C 18:2 (9,12)	Linoléico	44,0 – 62,0
C 18:3 (9,12,15)	Linolênico	4,0 – 11,0
C 20:0	Araquídico	< 1,0
C 20:1 (5)	Eicosenóidico	< 1,0
C 22:0	Behênico	< 0,5

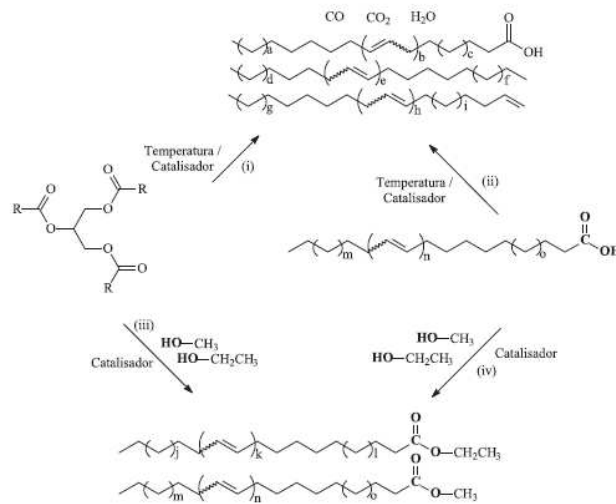
Fonte: ANVISA, 2000.

Além disso, pesquisas estão sendo realizadas para a obtenção de óleo a partir de microalgas, pois são potencialmente adequadas para a produção de biocombustíveis. De acordo com Teixeira (2003), o cultivo apresenta custos relativamente baixos para colheita, transporte e menor gasto com água quando comparado ao cultivo de plantas. As microalgas apresentam maior eficiência fotossintética que os vegetais superiores e podem ser cultivadas em meio salino simples, além de serem eficientes fixadoras de CO₂.

2.4- Transesterificação do óleo vegetal

Dentre as várias metodologias descritas na literatura para a obtenção do biodiesel, como diluição, emulsificação através da formação de micro-emulsões usando como solvente metanol, etanol ou butanol, pirólise, craqueamento catalítico usando sais metálicos (ex. SiO₂/Al₂O₃ a 450°C) (Ma & Hanna, 1999; Schuchardt *et al.*, 1998; Pinto *et*

al., 2005), a transesterificação de óleos vegetais é atualmente a melhor escolha, pois as características físicas dos ésteres de ácidos graxos são muito próximas daquelas do diesel (Figura 3) (Ma & Hanna, 1999; Schuchardt *et al.*, 1998). Além disso, este processo relativamente simples reduz a viscosidade e aumenta a volatilidade (Pinto *et al.*, 2005).



Fonte: Suarez & Meneghetti, 2006.

Figura 3: Obtenção de biodiesel a partir de ácidos graxos e triglicerídios a partir de (i) craqueamento de óleos ou gorduras; (ii) craqueamento de ácidos graxos; (iii) transesterificação de ácidos graxos ou gorduras e (iv) esterificação de ácidos graxos.

Transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro, através da troca do resíduo alcoxila (Schuchardt *et al.*, 1998; Volhardt & Schore, 2004), figura 4. Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado alcoólise (reação 1). Esta reação é reversível e prossegue essencialmente ao misturar-se os reagentes. Contudo, a presença de um catalisador (ácido ou base) acelera consideravelmente esta reação, como também contribui para aumentar a conversão da mesma (Meher *et al.*, 2006; Schuchardt *et al.*, 1998).



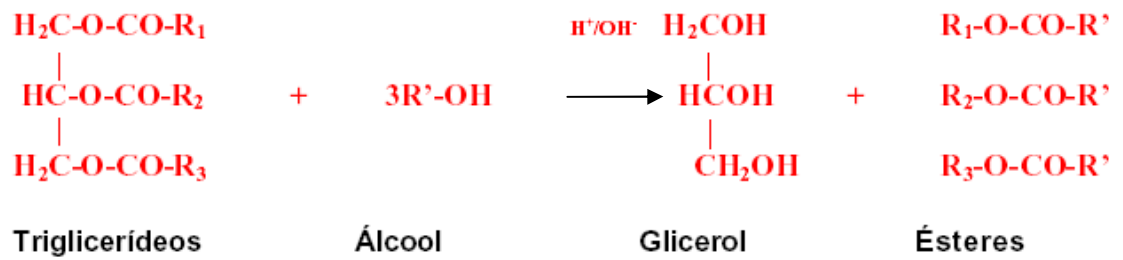
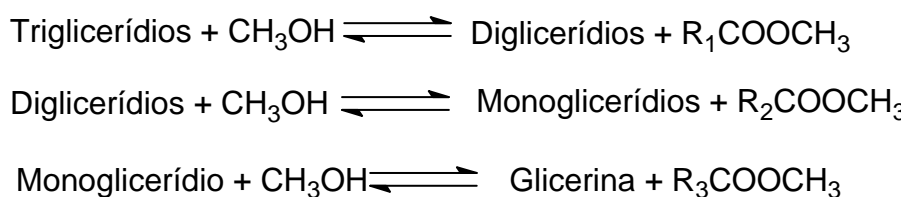


Figura 4: Reação de transesterificação.

A reação de transesterificação é a princípio uma reação reversível, porém o glicerol formado é praticamente imiscível no biodiesel, reduzindo fortemente a extensão da reação reversa. A imiscibilidade do glicerol no biodiesel é um fator que favorece o rendimento da reação. Entretanto, a possibilidade de formação de emulsões estáveis, em certos casos, pode exigir um longo período de repouso para a separação das fases de biodiesel e glicerol (Ma & Hanna, 1990).

A reação de síntese geralmente empregada industrialmente utiliza uma relação molar óleo: álcool de 1:6, na presença de 0,4% de hidróxido de sódio ou potássio, pois o meio básico apresenta melhor conversão e menor tempo de reação do que o meio ácido (Freedman *et al.*, 1984). Por outro lado, o excesso de agente transesterificante (álcool primário) faz-se necessário devido ao caráter reversível da reação.

A completa conversão dos triglicerídios envolve três reações consecutivas, com monoglicerídios e diglicerídios como intermediários.



O mecanismo de transesterificação em meio alcalino é descrito na figura 5. A primeira etapa envolve o ataque do íon alcóxido ao carbono carbonílico da molécula do triglicerídio, que resulta na formação de um intermediário tetraédrico. A reação desse intermediário com o álcool produz o íon alcóxido na segunda etapa. Por último, ocorre o rearranjo do intermediário tetraédrico, formando um éster e um diglicerídio (Ma & Hanna, 1990).

A transesterificação também pode ser catalisada por ácidos de Brønsted, preferencialmente por ácidos sulfônicos e sulfúricos. Esses catalisadores apresentam

altas conversões em ésteres alquílicos, mas essas reações são lentas, requerendo tipicamente temperaturas superiores a 100°C e mais de três horas para completa conversão (Schuchardt *et al.*, 1998). O mecanismo para transesterificação via catálise ácida é visto na Figura 6. A protonação do grupo carbonílico leva à formação do carbocátion, que, depois do ataque nucleofílico do álcool, produz o intermediário tetraédrico. O intermediário elimina glicerol na forma de um novo éster e regenera o catalisador (Ma & Hanna, 1990)

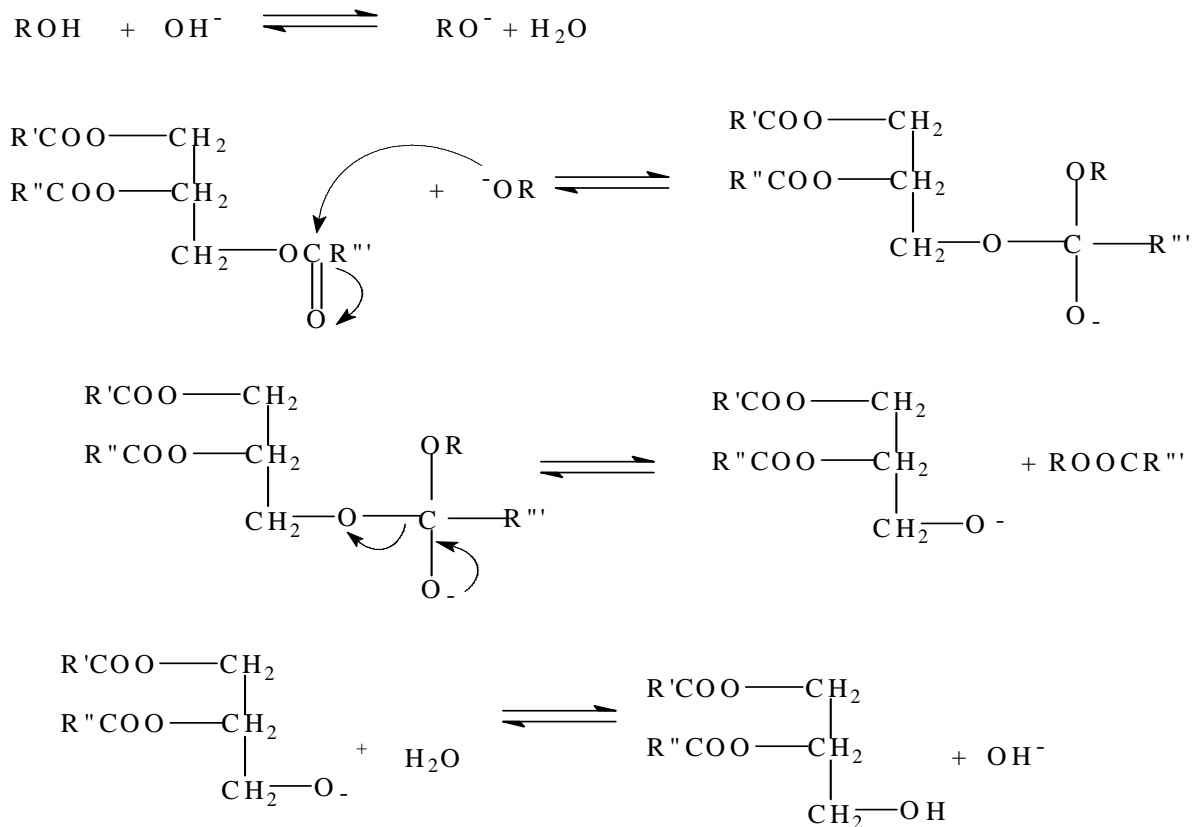


Figura 5: Mecanismo de transesterificação catalisada por base (Ma & Hanna, 1990).

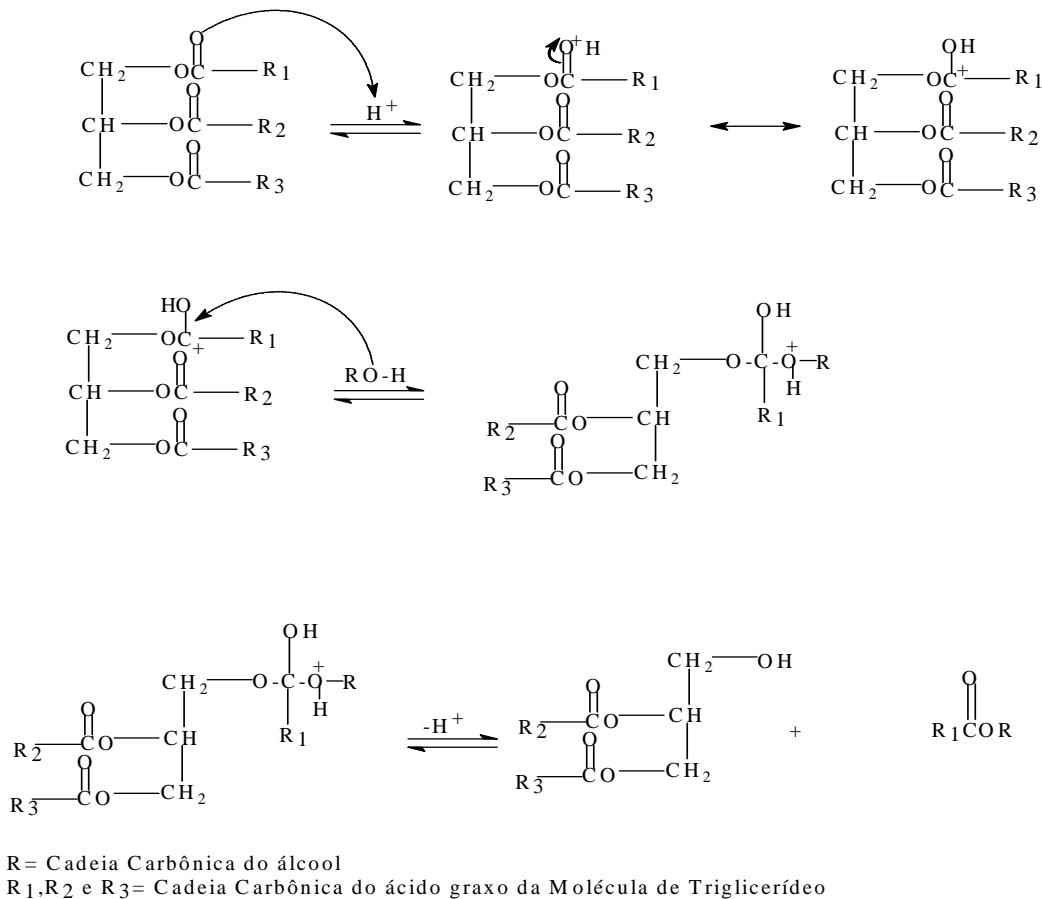


Figura 6: Mecanismo de transesterificação catalisada por ácido (De Pietre, 2007).

2.5- Parâmetros que influenciam na reação de transesterificação

Durante esta reação vários parâmetros devem ser analisados, de forma a se obter a melhor conversão. Sabe-se que no Brasil existe uma grande variedade de oleaginosas de interesse para a produção de biodiesel. A diferença está na porcentagem de ácidos graxos presentes (Tabela 4) ou no tipo de ácido graxo.

Tabela 4: Composição de alguns óleos vegetais

Ácido graxo	Oleaginosas(%)			
	Soja	Algodão	Palma	Côco
Láurico	0,1	0,1	0,1	46,5
Mirístico	0,1	0,7	1,0	19,2
Palmítico	10,2	20,1	42,8	9,8
Estearico	3,7	2,6	4,5	3,0
Oléico	22,8	19,2	40,5	6,9
Linoleico	53,7	55,2	10,1	2,2
Linolênico	8,6	0,6	0,2	0,0

Fonte: Marchetti *et al.*, 2007.

Dependendo do ácido graxo constituinte, os óleos vegetais irão apresentar diferentes parâmetros físico-químicos para o biodiesel produzido, como pode ser verificado na tabela 5, quando comparados com o diesel de petróleo.

Tabela 5: Propriedades do biodiesel obtido de diferentes óleos vegetais comparadas ao diesel e à mistura B20 (20% de biodiesel e o restante de óleo diesel).

Óleo vegetal	Viscosidade cinemática (mm ² /s)	Índice de cetano	Ponto de névoa (°C)	Ponto de entupimento (°C)	Ponto de Fulgor (°C)	Densidade (kg/L)
Amendoim	4,9	54	5	-	176	0,883
Soja	4,5	45	1	-7	178	0,885
Babaçu	3,6	63	4	-	127	0,875
Palma	5,7	62	13	-	164	0,880
Girassol	4,6	49	1	-	183	0,860
Diesel	3,06	50	-	-16	76	0,885
B20	3,2	51	-	-16	128	0,859

Fonte: Marchetti *et al.*, 2007.

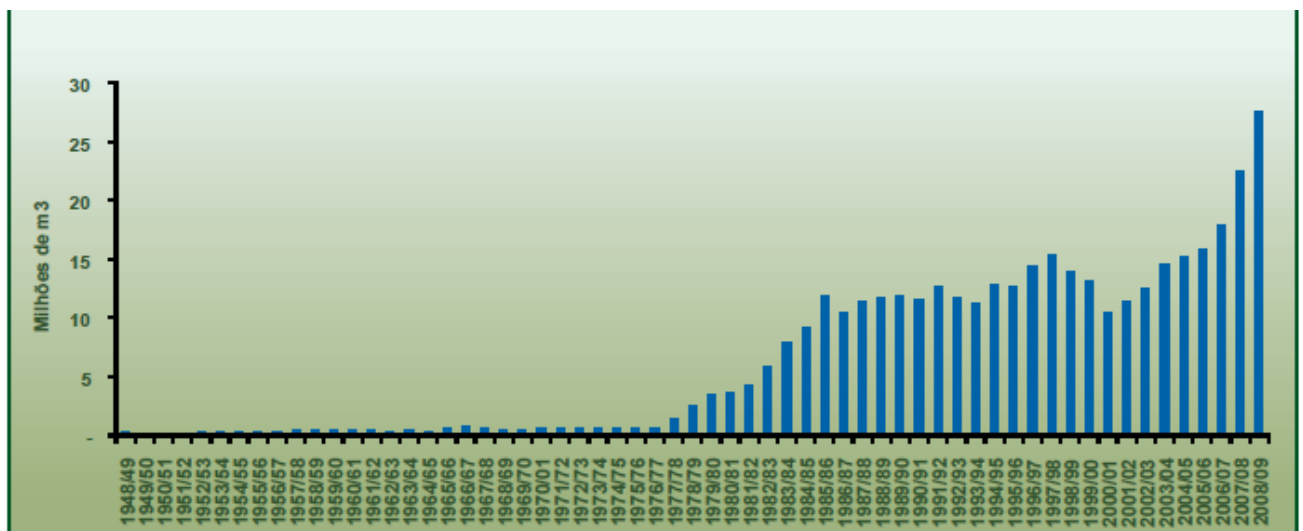
Além do tipo de oleaginosa empregada, pode-se variar o tipo de álcool, a razão molar álcool e óleo, tempo reacional, temperatura, tipo e quantidade de catalisador, intensidade da agitação (Ma & Hanna, 1990), teor de ácidos graxos livres e quantidade de água (Sharma & Singh, 2009). O tempo é um fator primordial e na maior parte dos artigos estudados verificou-se que a conversão aumenta com o aumento do tempo de reação.

2.5.1- Álcoois primários

Dentre os álcoois primários, destacam-se o metanol, etanol, propanol e butanol. Esses álcoois estão sendo empregados para a produção de biodiesel, sendo que os dois primeiros são os mais produzidos em escala industrial e de uso mais freqüente na reação de transesterificação. Porém, o propanol e o butanol também têm sido usados em pesquisa para a avaliação do seu comportamento na reação.

O metanol vem sendo mais usado, pois apresenta muitas vantagens, entre elas: o fato de ser facilmente obtido comercialmente e com menor teor de água que o etanol; sua rota industrial utiliza equipamentos menores e apresenta um menor consumo energético, sendo mais econômica e com maior produtividade quando comparada às condições da rota etílica; além de apresentar maior velocidade reacional e separação espontânea dos ésteres metílicos da glicerina.

Já o etanol possui uma cadeia carbônica maior que a do metanol, dificultando a sua separação da glicerina, pois sua miscibilidade é maior, prejudicando a separação das fases. Entretanto, por possuir um átomo de carbono a mais em sua cadeia, os ésteres etílicos elevariam o número de cetano, otimizando a combustão nos motores a diesel. Um outro inconveniente do etanol é a presença de água, que prejudica na transesterificação, e que pode ser evitado usando o etanol anidro, cuja produção industrial já está bastante consolidada no Brasil. No Brasil, o etanol apresenta uma grande vantagem por ser um combustível renovável, produzido a preços competitivos, pois é obtido diretamente da biomassa (cana-de-açúcar), o que pode garantir a sustentabilidade para os produtores de biodiesel, além de ser menos tóxico que o metanol (Parente, 2003). Percebe-se também, de acordo com a figura 7 que a produção brasileira aumentou muito desde 1984.



Fonte: Anuário estatístico de agroenergia, 2009.

Figura 7: Evolução da produção de álcool no Brasil.

Outras características relevantes do metanol são a sua alta toxicidade, seja por inalação, ingestão ou em contato com a pele, além de ser facilmente inflamável e queimar com uma chama limpa e clara, praticamente invisível à luz do dia; desta forma o manuseio, transporte e armazenamento deste álcool deve ser feito com extrema cautela. A rota metílica também apresenta algumas desvantagens, pois embora possa ser obtido a partir da biomassa, o metanol é tradicionalmente obtido de fontes fósseis, sendo que, uma eventual alta na demanda por etanol não poderia ser suprida pelo atual ritmo de produção industrial brasileira.

Na Tabela 6 verificam-se as propriedades do biodiesel obtido usando o álcool metílico e o álcool etílico (Candeia *et al.*,2006) .

Abreu *et al.* (2004) realizaram-se reações com os seguintes álcoois: metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, terc-butanol e cicloexanol, usando catalisadores de complexos metálicos e H_2SO_4 , relação de álcool/óleo vegetal/catalisador de 400:100:1 em 1 h de reação. Analisando os resultados em relação ao catalisador H_2SO_4 , verificou-se a maior conversão quando se usou metanol e etanol, que foi de 1,4 e 1,0%, respectivamente. Já os outros álcoois não apresentaram nenhuma conversão para a reação estudada.

Tabela 6: Características físico-químicas de biodiesel metílico e etílico e diesel

Análise	Biodiesel metílico	Biodiesel etílico	Diesel	Especificações ANP
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,696	0,55		0,50
Índice de saponificação mg KOH/g de gordura	206,5	201,5		-
Índice de iodo (mg $I_2/100g$)	114	105		Anotar
Umidade (mg/kg)	1300	1200		500
Glicerina livre (% massa)	0,014	0,01		0,02
Glicerina total (% massa)	0,1999	0,175		0,25
Enxofe total, máx. (mg/kg)	0,000	0,000	27,4	50
Massa específica a 20°C (kg/m^3)	882,8	878,4	843,6	850-900
Ponto de fulgor, mín. (°C)	170	168	53	100

Fonte: Candeia *et al.*, 2006.

2.5.2- Temperatura da Reação

A transesterificação pode ocorrer em diferentes temperaturas, dependendo do óleo usado, pois em altas temperaturas podem ocorrer processos de degradação oxidativa ou hidrolítica no óleo vegetal, alterando as suas propriedades físicas e químicas além de favorecerem a reação de saponificação (Rhamadas *et al.*, 2005).

Na reação de óleo de soja refinado com metanol (1:6) usando 1% de NaOH, três diferentes temperaturas foram usadas e, depois de 0,1 h, obteve-se 94, 87 e 64% de

conversão para 60, 45 e 32°C, respectivamente. Logo, cabe ressaltar que a temperatura influencia claramente na conversão da reação (Freedman *et al.*, 1984).

Algumas reações também se processam a temperatura ambiente, porém o tempo necessário é maior.

A temperatura de ebulição do metanol é de 64,7°C e muitos autores trabalham nesta temperatura, pois acima dela ocorre a vaporização do metanol ocasionando limitações difusionais e de transferência de massa (Liu *et al.*, 2007; Albuquerque *et al.*, 2008).

2.5.3- Relação molar álcool e óleo vegetal

Uma das mais importantes variáveis que afetam o rendimento da reação é a relação álcool x triglicerídio. A estequiometria da reação requer três mols de álcool e um mol do triacilglicerídio para obter três mols de éster de ácido graxo e um mol de glicerol (Ma & Hanna, 1990). A relação molar está relacionada ao catalisador usado. Empregando-se KOH ou NaOH como catalisador básico a relação de álcool e óleo normalmente é de 6:1 (Ma e Hanna, 1990), entretanto na reação catalisada por ácido é necessária a relação de 30:1 de butanol e óleo de soja, isto para alcançar a mesma conversão (Freedman *et al.*, 1984).

Altas relações molares resultam em boa conversão a éster em tempos reduzidos (Ma & Hanna, 1990).

Nye & Southwel (1983) encontraram a melhor condição para a metanólise de óleo usado de soja com 1% de NaOH ou KOH, usando a relação molar álcool e óleo de 6:1. Quando existe no óleo uma alta concentração de ácidos graxos livres, uma relação de 15:1 é necessária usando a catálise ácida.

Além disso, muitos autores vêm variando os fatores que afetam as reações para encontrar a condição ótima da reação, ou seja, aquela na qual a conversão se aproxime de 100%.

2.5.4- Ácidos graxos livres e quantidade de água

Os ácidos graxos livres são ácidos monocarboxílicos saturados ou insaturados que ocorrem naturalmente nas gorduras ou óleos. Uma grande quantidade de ácidos graxos livres leva a um alto índice de acidez no óleo. De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) os ácidos graxos livres devem obedecer a um limite

desejável em óleos comestíveis, assim como na transesterificação um limite é desejável, pois, caso contrário, a conversão da reação será baixa.

O processo de formação de ácidos graxos livres ocorre pela oxidação hidrolítica no óleo, ou seja, pela presença de água, de acordo com a figura 8. Cabe agregar ainda que os óleos e gorduras utilizados repetidamente em fritura por imersão sofrem degradação tanto hidrolíticas como oxidativas (Arellano, 1993).

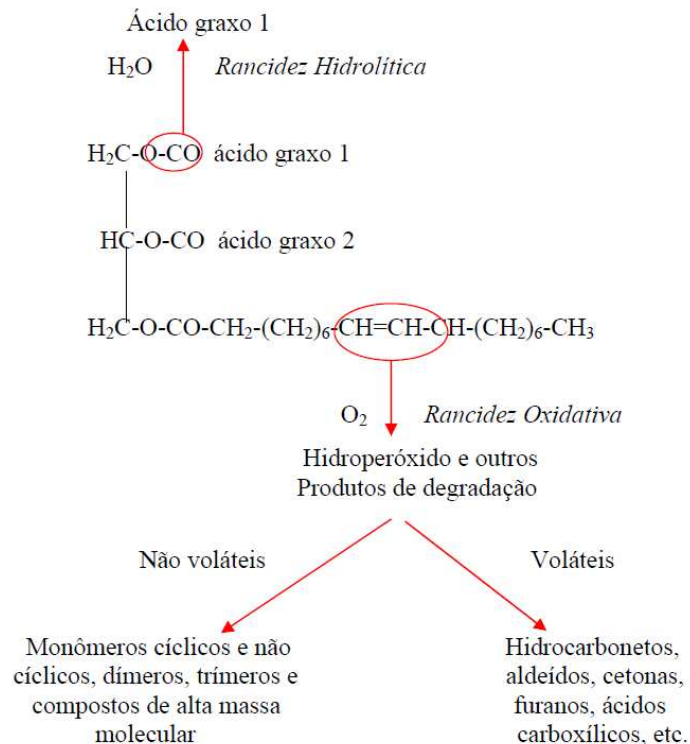


Figura 8: Processo de degradação do óleo de fritura (Arellano, 1993).

Em outros estudos, foi verificado que o valor do índice de acidez deve ser menor que 1 mg KOH/g de óleo e o óleo deve ser anidro (conter menos de 0,3% de água). Se estes parâmetros não forem seguidos, é possível a obtenção de biodiesel, porém a conversão da reação é reduzida, além da desativação do catalisador na produção de sabão. Os valores da acidez podem ser corrigidos no óleo antes da produção do biodiesel se a acidez for superior a 2 mg KOH/g (Freedman *et al.*, 1984).

Outros autores, de acordo com a Tabela 7, descrevem os teores de ácidos graxos livres estudados em suas pesquisas.

Tabela 7: Teores de ácidos graxos livres recomendados para a transesterificação alcalina.

Autor	% de ácido graxo livre recomendado
Ma & Hanna (1990)	<1
Zhang <i>et al.</i> (2003)	< 0,5
Freedman <i>et al.</i> (1984)	<1
Canakci & Van Gerpan (1999)	<3

De acordo com os dados da Tabela 7, verifica-se que a percentagem de ácido graxo livre desejado é a menor possível, entre 0,5 e 3% segundo os autores citados, para que a transesterificação alcalina ocorra.

A aplicação do catalisador ácido é para a redução da quantidade de ácidos graxos livres, para que posteriormente a transesterificação alcalina possa ocorrer. Caso contrário, o produto formado será sais de ácido graxo (sabão), em vez de ésteres. Durante o processo de catálise ácida, os ácidos graxos produzem ésteres, mas, simultaneamente, a água, que pode inibir a reação de transesterificação (Canakci, 2007). A catálise alcalina é cerca de 4000 vezes mais rápida que a ácida, e é mais desejada, desde que o nível de ácidos graxos livres seja reduzido. Desde já, em muitos processos nos quais a quantidade de ácidos graxos livres é alta, está sendo requerida a reação em duas etapas, primeiro a esterificação (reação entre um ácido graxo e álcool que produz éster e água- reação 2), para posterior transesterificação via catálise básica.



Além disso, a quantidade de água também é relevante, pois resulta em impacto negativo no processo de produção, devido à difícil separação do álcool excedente pela formação de azeótropo com a água (Tsai *et al.*, 2007). A água pode ser formada também pela reação entre o álcool e o hidróxido de sódio ou potássio, na própria reação. Esta reação é indesejável, pois a água também pode reagir com os triacilglicerídios, ácidos graxos ou ésteres (reação 3), por reação de hidrólise, logo o seu teor deve ser menor que 0,1% (Schudardt *et al.*, 1998).



2.6- Catálise na obtenção de biodiesel

A catálise é um ramo da química que estuda o desempenho de catalisadores em várias reações orgânicas e inorgânicas, além do desenvolvimento de novos materiais e sua caracterização.

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade da reação sem serem consumidas; depois que a reação cessa, o catalisador pode ser recuperado da mistura reacional quimicamente inalterado. O catalisador participa da reação, proporcionando um caminho alternativo, de mais baixa energia, para a formação dos produtos. Visto que o catalisador permanece quimicamente inalterado na reação, ele não aparece como reagente nem como produto, no balanço global da reação (Brady & Humiston, 2000).

2.6.1- Catálise homogênea

A síntese convencional, na qual é usada a catálise homogênea para transesterificação, tendo como catalisador o hidróxido de sódio ou potássio, apresenta a dificuldade de remoção destes catalisadores do meio reacional, o que aumenta os custos do processo, visto que o catalisador deve ser neutralizado no final do processo. As reações nas quais esses catalisadores são empregados normalmente apresentam altas conversões a baixas temperaturas (40 a 65°C), em poucas horas de reação (0,5 a 1 h) (Suppes *et al.*, 2004). Freedman *et al.* (1984) demonstraram que a alcoólise com metanol é tecnicamente mais viável do que a alcoólise com etanol, particularmente se esse corresponde ao etanol hidratado, cujo teor de água (4-6%) retarda a reação. O uso de etanol anidro na reação efetivamente minimiza esse inconveniente, embora não implique em solução para o problema inerente à separação da glicerina do meio de reação que, no caso da síntese do éster metílico, pode ser facilmente obtida por simples decantação.

Vicente *et al.* (2004) compararam a obtenção de biodiesel com diferentes sistemas homogêneos catalíticos, como hidróxidos de sódio e de potássio e metóxidos de sódio e de potássio. A reação foi realizada a 65°C, tendo a relação molar de óleo e metanol de 1:6 e 1% de catalisador, apresentando, respectivamente as seguintes conversões: 85,2; 90,1; 98,6 e 97,5%.

Alguns pesquisadores estudaram outros sistemas catalíticos homogêneos, como o heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$, na esterificação de ácidos graxos, obtendo uma conversão de até 89% na esterificação do ácido mirístico, sendo as condições de reação, 50°C, 7 h de reação e razão molar ácido mirístico: etanol de 1:50 (da Silva *et al.*, 2006).

De acordo com Cosme *et al.* (2006), o hidróxido de bário se apresentou como um catalisador eficiente para a transesterificação também, visto que, quando comparado com os catalisadores usados convencionalmente, KOH e NaOH, apresentou 93% de conversão, usando 1% de catalisador à temperatura ambiente.

2.6.2- Catálise heterogênea

Muitos estudos estão sendo realizados para a obtenção de um catalisador heterogêneo efetivo, para a reação de transesterificação de óleos vegetais e obtenção do biodiesel. Diferentes tipos de catalisadores sólidos (tanto ácidos como básicos) são estudados para este fim.

Estes catalisadores tendem a simplificar o pós-tratamento dos produtos (separação e purificação), pois podem ser facilmente separados do meio reacional no fim da reação, podendo ser reutilizados. Além disso, na maioria dos casos o uso dos catalisadores heterogêneos não produz sabão, através da neutralização dos ácidos graxos livres ou saponificação dos triacilglicerídios (Vicente *et al.*, 2004).

Vários catalisadores heterogêneos estão sendo estudados, incluindo enzimas (Kaieda *et al.*, 2001; Iso *et al.*, 2001; Soumanou & Bornscheuer, 2003), zeólitas (Xie *et al.*, 2007), peneiras moleculares, guanidinas heterogeneizadas em polímeros orgânicos (Schuchardt *et al.*, 1996), resinas de troca iônica (Brandão *et al.*, 2004; Reis *et al.*, 2003), óxidos (Monteiro & Cruz, 2004) e etc. Pela figura 9, é possível verificar o crescimento pelo interesse em desenvolvimento de catalisadores heterogêneos desde 2005 até o momento de acordo com o site de pesquisa www.sciencedirect.com, esta pesquisa foi feita em 08/07/2009, usando como palavras chaves biodiesel, transesterificação e catalisadores heterogêneos.

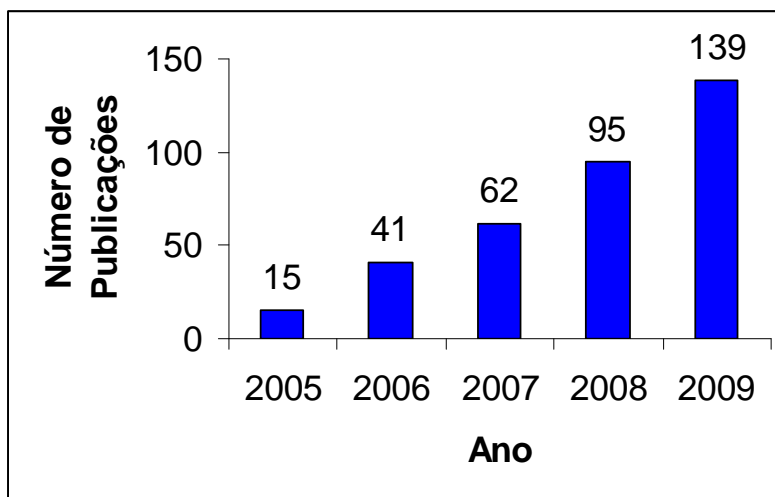


Figura 9: Levantamento realizado sobre o número de artigos publicados no www.sciencedirect.com sobre catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação para obtenção de biodiesel.

2.6.2.1- Óxidos metálicos

Os óxidos metálicos têm despertado interesse da comunidade científica na reação de transesterificação, incluindo os metais alcalinos e alcalinos terrosos. A estrutura dos óxidos metálicos apresenta um íon metálico positivo (cátion) que se comporta como ácido de Lewis e os íons negativos (ânions) se comportam como base de Bronsted. Na metanólise dos óleos, ele fornece sítios adsorptivos para o metanol, na qual ocorre a quebra da ligação O-H formando os íons metóxido e cátions hidrogênio (figura 10) (Zabeti *et al.*, 2009). O metóxido posteriormente, reage com o triacilglicerídeo formando os ésteres metálicos (Kouzu *et al.*, 2008).

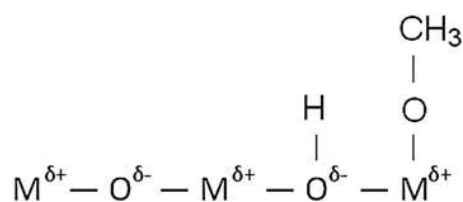


Figura 10: Adsorção do metanol ao óxido metálico.

2.6.2.1.1- Óxidos de metais alcalinos terrosos

O óxido de cálcio tem sido estudado recentemente como um catalisador promissor para a transesterificação do óleo de soja, além de outras oleaginosas, como o girassol (Granados *et al.*, 2007). Este óxido apresenta alta basicidade, baixa solubilidade, baixo preço e é de mais fácil manuseio que o KOH (Kawashima *et al.*, 2008).

A transesterificação catalisada por bases sólidas tem demonstrado resultados promissores. Alguns autores impregnam óxidos com sais de compostos básicos, como Xie *et al.* (2007), que suportaram potássio no óxido de zinco. Porém, estes processos requerem a regeneração do catalisador em solução aquosa do sal.

O interesse por óxido de cálcio advém da vantagem econômica, além de sua atividade na transesterificação do óleo de soja. A vantagem econômica ocorre pela grande disponibilidade deste óxido, proveniente da calcinação do carbonato de cálcio (Ricklefs, 2003).

Kouzu *et al.* (2008) estudaram a atividade catalítica do óxido de cálcio frente a outros óxidos, para a esterificação de ácidos graxos provenientes de óleos residuais, além da transesterificação de óleo de soja. Observaram que a atividade catalítica do óxido de cálcio, quando comparado com o óxido de magnésio e óxido de estrôncio, de acordo com a figura 11, foi de acordo com a seqüência $MgO \ll CaO < SrO$, que foi a seqüência inversa das áreas específicas $SrO (2 \text{ m}^2/\text{g}) < CaO (13 \text{ m}^2/\text{g}) \ll MgO (200 \text{ m}^2/\text{g})$. Os dados de dessorção de CO_2 (TPD- CO_2) verificaram a basicidade dos sítios na seqüência $MgO < CaO < SrO$.

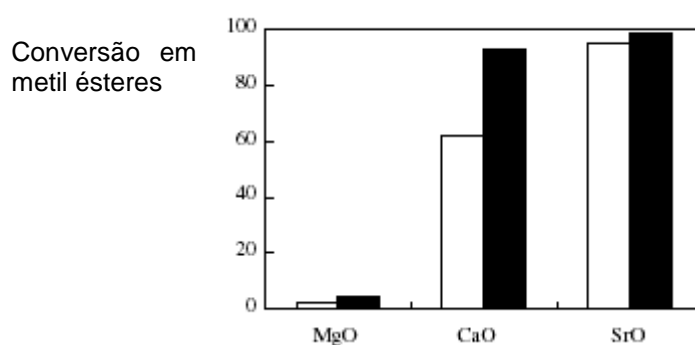


Figura 11: Conversão em ésteres metílicos na transesterificação do óleo residual de soja, sob refluxo de metanol, na presença de óxidos de metais alcalinos terrosos: (□) após 0,5 h de reação; (■) para 1 h de reação (Kouzu *et al.*, 2008).

Na reação de transesterificação com metanol, a abstração de um próton do álcool pelos sítios básicos do óxido de cálcio, formando o ânion metóxido, é o primeiro passo. O

ânion metóxido ataca o carbono carbonílico na molécula do triacilglicerídeo, que leva à formação do intermediário alcoxilcarbonil. Então, o intermediário alcoxilcarbonil se divide em duas espécies: éster metílico e ânion do diacilglicerídeo. A Figura 12 ilustra o mecanismo catalisado por óxido de cálcio. É provável que a reação nucleofílica seja acelerada pelas características básicas do catalisador (Kouzu *et al.*, 2008).

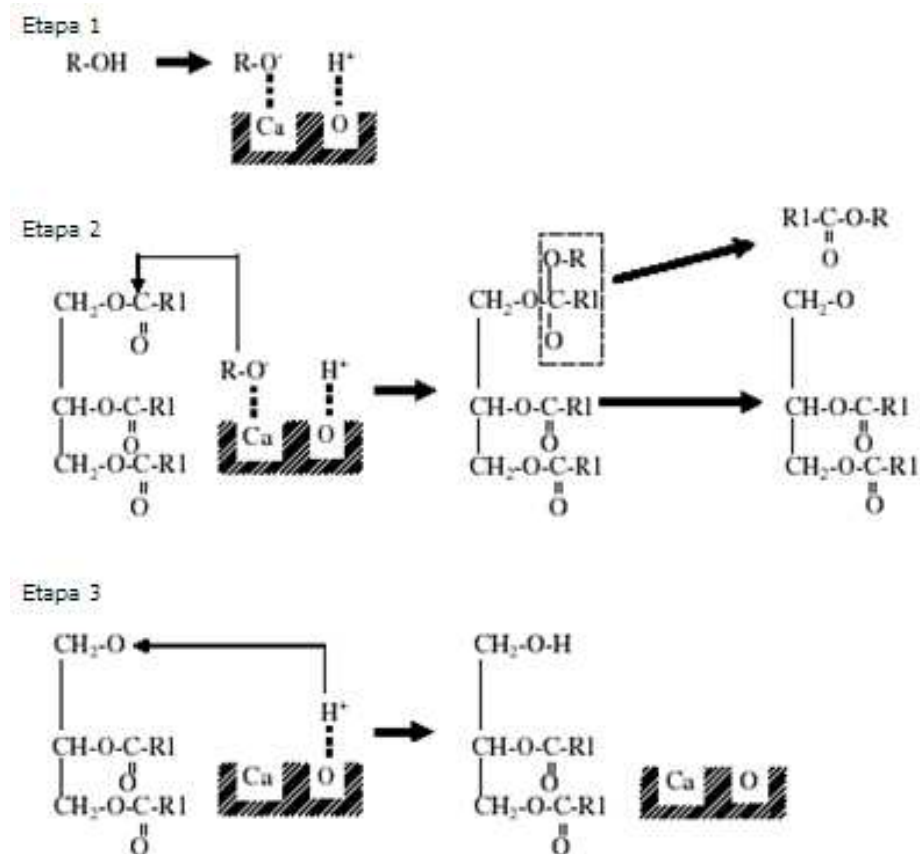


Figura 12: Rota reacional da transesterificação do triacilglicerídeo com metanol, usando CaO (Kouzu *et al.*, 2008).

Na esterificação dos ácidos graxos livres provenientes do óleo residual de fritura, foi verificado que parte do cálcio que estava na solução produziu sabão, diminuindo a qualidade do biodiesel produzido. Este mecanismo de saponificação pode ser visto na figura 13.

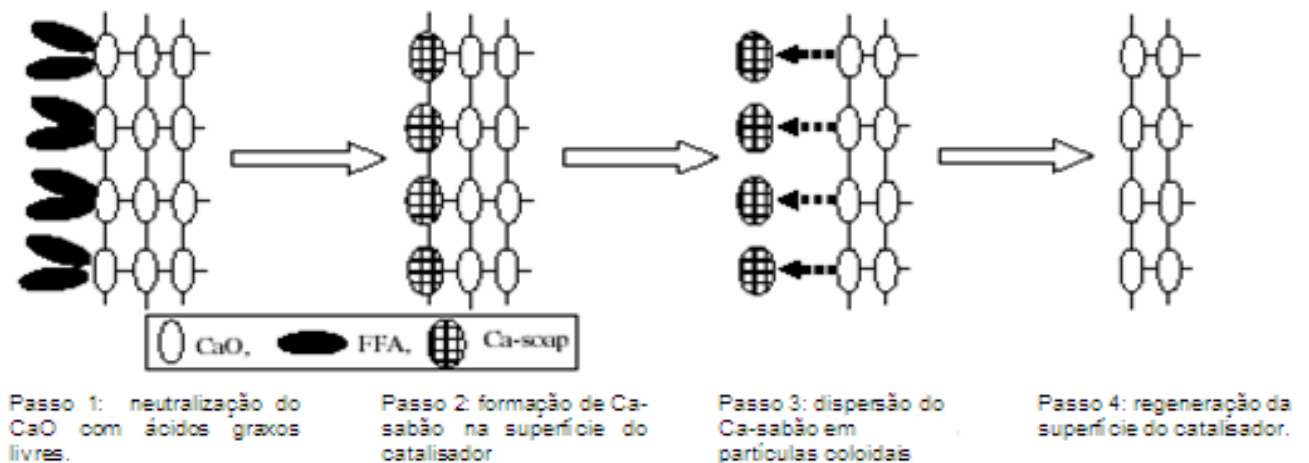


Figura 13: Mecanismo da influência dos ácidos graxos livres, com óxido de cálcio usado como catalisador para a transesterificação de óleo de soja usado (Kouzu *et al.*, 2008).

Uma das desvantagens do óxido de cálcio é que, assim como outros catalisadores básicos sólidos, os seus sítios catalíticos podem ser envenenados pela adsorção de CO_2 do ar e H_2O , como carbonatos e grupos hidroxilas (Hattori, 1993). Porém, este efeito ainda não foi estudado na reação de transesterificação. Outros óxidos estudados por Gryglewicz (1999) foram SrO e $\text{Ba}(\text{OH})_2$, que apresentaram ótima atividade na reação. Porém, as desvantagens encontradas foram à alta solubilidade no meio, tornando assim o processo equivalente à catálise homogênea (Gryglewicz, 1999).

A atividade catalítica do CaO pode ser aumentada por um tratamento térmico, como a calcinação (973 K), para remover da superfície carbonatos e grupamentos hidroxila (Granados *et al.*, 2007). Também, foi demonstrado que o CaO nanocristalino é um eficiente catalisador na transesterificação, devido à alta área específica, associada com pequenos cristalitos e defeitos (Reddy *et al.*, 2006).

De acordo com Huaping *et al.* (2006), a 1100°C existe somente CaO, pois todo o carbonato foi decomposto (figura 14), em atmosfera de ar sintético.

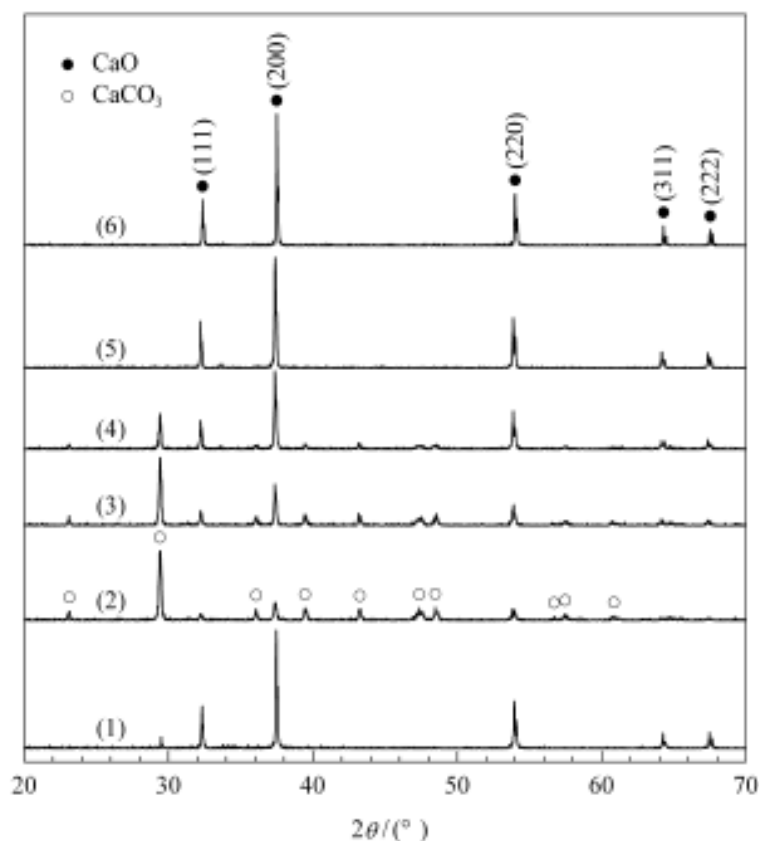


Figura 14: Difratogramas de raios-X para o CaO calcinado em diferentes temperaturas: (1) CaO inicial, (2) 600°C, (3) 850°C, (4) 900°C, (5) 1000°C, (6) 1100°C (Huaping *et al.*, 2006).

A literatura compara a atividade catalítica do CaO à do KOH (Kawashima *et al.*, 2008).

O cálcio também tem sido usado em outros preparos de catalisadores, como no caso dos compostos tipo perovskita ABO_3 , na qual o sítio A é ocupado pelo cálcio e o sítio B por outros metais. Kawashima *et al.* (2009) prepararam os catalisadores $CaTiO_3$, $CaMnO_3$, $Ca_2Fe_2O_5$, $CaZrO_3$, além do $CaO-CeO_2$, que foram estudados na reação de transesterificação de óleo usado. As conversões foram de aproximadamente 90%, para a relação álcool: óleo de 6:1, 60°C e 10 h de reação, usando 10% de catalisador. Outros catalisadores também foram empregados na reação, como $LaCeO_3$, $LaZrO_3$, $MgCeO_3$, $MgZrO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $BaTiO_3$, porém, além de uma área específica muito baixa e basicidade também, a conversão em metil ésteres foi quase nula, diferentemente dos catalisadores obtidos quando o sítio A foi substituído por cálcio. Estes resultados estão na Tabela 8.

Tabela 8: Basicidade de Hamett dos compostos do tipo ABO_3 relacionados à conversão a metil ésteres.

Amostra	Área específica (m^2/g)	Basicidade (H_{-})	Conversão a metil ésteres (%)
CaTiO ₃	4,9	6,8< H_{-} <7,2	79
CaMnO ₃	1,5	7,2< H_{-} < 9,3	92
Ca ₂ Fe ₂ O ₅	0,71	7,2< H_{-} < 9,3	92
CaZrO ₃	1,8	7,2< H_{-} < 9,3	88
CaCeO ₃	2,9	7,2< H_{-} < 9,3	89
BaTiO ₃	N.A	H_{-} < 6,8	0,0
BaZrO ₃	3,3	H_{-} < 6,8	0,4
BaCeO ₃	2,8	H_{-} < 6,8	0,0
MgTiO ₃	N.A.	H_{-} < 6,8	0,0
MgZrO ₃	7,4	H_{-} < 6,8	0,5
MgCeO ₃	7,7	H_{-} < 6,8	0,4
LaZrO ₃	N.A.	H_{-} < 6,8	0,0
LaCeO ₃	N.A.	H_{-} <6,8	0,0

Fonte: Kawashima *et al.*, 2009.

O óxido de magnésio que pode ser obtido pelo aquecimento do carbonato de magnésio ou pelo hidróxido, é o óxido de metal alcalino terroso que apresenta menor basicidade e solubilidade em metanol, sendo empregado raramente na obtenção de biodiesel. Nano óxido de magnésio foi empregado em reação de transesterificação obtendo 99% de conversão, após 10 minutos de reação sob temperatura supercrítica de 523°C e alta pressão, 24 MPa, estes resultados mostram que o MgO apresenta maior atividade em altas pressões e temperaturas (Wang & Yang, 2007).

A dolomita também está sendo usada na transesterificação de óleos, por ser economicamente viável, pois trata-se de um mineral abundante em muitos países. O maior uso da dolomita tem sido em cimento, devido ao seu baixo custo. A dolomita consiste basicamente em CaCO₃ e MgCO₃, com pequenas quantidades de ferrita e sílica. Em temperaturas altas, a dolomita se decompõe em MgO e CaO, tendo chamado a atenção devido à basicidade, baixo custo, pouca toxicidade e consciência ambiental. As dolomitas modificadas têm despertado o interesse na transesterificação de óleos vegetais. São preparadas pela precipitação de varias soluções de nitratos de metais alcalinos

terrosos e metais trivalentes, com posterior calcinação. A influência do tipo de metal, temperatura de calcinação, relação molar álcool e óleo, quantidade de catalisador e reutilização tem sido investigado (Ngamcharussrivichai *et al.*, 2007).

De acordo com Ngamcharussrivichai *et al.* (2007), a dolomita foi tratada com os sais de magnésio, cálcio, bário, alumínio e lantânio, e sua atividade na transesterificação foi verificada nas condições de relação metanol/óleo de 50, 10% de catalisador, tempo de reação de 3 h e temperatura de 60°C as conversões obtidas variaram de 50 a 90%, sendo as maiores conversões obtidas para as dolomitas tratadas com cálcio e bário.

Óxidos mistos derivados de compostos tipo hidrotalcita, argilas aniônicas formadas por hidróxido de magnésio e alumínio de fórmula geral $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, são largamente usadas em reações de catálise básica. Na metanólise do óleo de soja, observou-se uma conversão superior a 60% para esses compostos, usando a relação molar metanol/óleo igual a 55, durante 7 h de reação, a 130°C (Antunes *et al.*, 2006).

2.6.2.2- Suportes

Uma das maneiras de minimizar a limitação difusional de transferência de massa nos catalisadores heterogêneos, nas reações de fase líquida é através do emprego de catalisadores suportados. Os suportes podem possuir elevadas medidas de áreas totais devido à existência de poros, onde as partículas encontram-se suportadas. Suportes tais como alumina, sílica, silicatos, óxido de zinco e óxido de zircônio tem sido estudados na obtenção de biodiesel.

2.6.2.2.1- Silicatos

Dentre os catalisadores heterogêneos, os materiais porosos têm sido extensivamente estudados, com aplicações em catálise, notadamente como suportes. De acordo com a definição da União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC), os materiais porosos são divididos em três classes: microporosos (tamanho de poro < 2 nm), mesoporosos (2-50 nm) e macroporosos (> 50 nm) (Sing *et al.*, 1985).

Dentre eles podemos citar as peneiras moleculares que são sólidos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada dentro dos canais. As zeólitas são membros bem conhecidos da classe de materiais microporosos e apresentam excelentes propriedades catalíticas para o refino de óleo, petroquímica e síntese orgânica. As zeólitas são estruturas (Figura 15) construídas a partir de tetraedros adjacentes de SiO_4^{-4} e AlO_4^{-5} , cujo arranjo tridimensional leva a uma estrutura de canais e

cavidades com geometria bem definida, que envolve sistemas regulares intracristalinos de dimensões moleculares, proporcionando, conseqüentemente, alta área específica e elevada porosidade. Existem cerca de 120 espécies de zeólitas, entre naturais e sintéticas, que variam conforme os teores de Al (Freitas, 1994). Entretanto, as aplicações das zeólitas estão limitadas pelos poros relativamente pequenos.

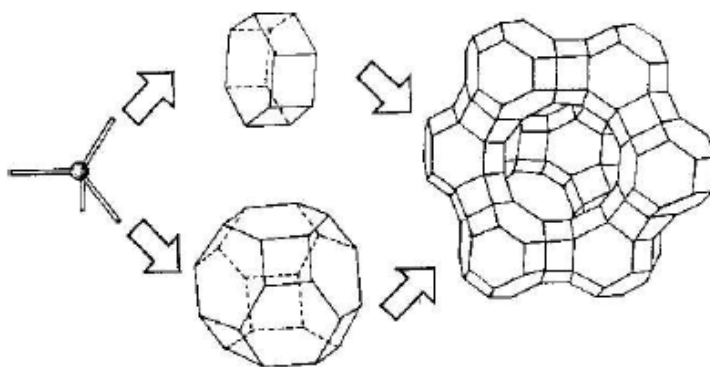


Figura 15: Estrutura da zeólita a partir de ligações tetraédricas (Freitas, 1994).

Nas zeólitas os poros são menores do que 1nm, tornando-as de pouca utilidade em reações envolvendo grandes moléculas, como as encontradas em produtos farmacêuticos. Além disso, como são constituídas de alumínio, silício e oxigênio, elas são isolantes elétricos, e esta é a razão de sua pouca utilidade em aplicações que utilizam propriedades eletrônicas ou óticas. Outra característica peculiar das zeólitas é que sua estrutura é extremamente regular, seus poros são de uma mesma classe de distribuição, tornando a sua ação restrita a uma aplicação específica e direcionada (Meier & Olson, 1992).

Apesar da limitação do tamanho dos poros, com o uso de zeólita NaX impregnada com KOH obteve-se uma conversão alta (85,6%) na reação de transesterificação do óleo de soja, usando refluxo a 66°C por 8 h de reação e 3% de catalisador, sendo a relação metanol/ óleo de 10:1 (Xie *et al.*, 2007). Sasidhaan & Kumar (2004) estudaram zeólitas na transesterificação de β -ceto ésteres com vários álcoois, obtendo conversões de até 93%. Suppes *et al.* (2004), que estudaram a transesterificação do óleo de soja a várias temperaturas (60, 120 e 150°C) na presença da zeólita NaX, obtiveram conversões de até 90%.

Como solução à limitação imposta pelos microporos da zeólita, foi criada em 1992 a MCM-41 (aluminossilicato), que é uma peneira molecular mesoporosa. Esta nova família de materiais porosos, apresentam um sistema de mesoporos de tamanho bem definido, com arranjo espacial regular, e foi descoberta por cientistas da Mobil (Beck *et al.*, 1992).

Esta família de materiais foi denominada M41S, e é composta por três tipos de fases: uma com simetria hexagonal $P6mn$ (MCM-41), apresentando um sistema de poros unidirecional, outra com simetria cúbica $Im3d$ (MCM-48) e uma terceira fase lamelar (MCM-50), que sofre colapso quando é calcinada para remoção do tensoativo (Ciesla & Schuch, 1999). Dentre as fases estáveis, a MCM-41 é a mais estudada, devido à facilidade de síntese quando comparada com a MCM-48. Estes materiais apresentam altas áreas específicas ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) e diâmetro de poros entre 20 e 100 Å, originando um grande potencial na síntese orgânica, especialmente quando são envolvidas moléculas apresentando elevados diâmetros cinéticos.

Essas peneiras moleculares são formadas por um mecanismo LCT (*Liquid Crystal Templating*) (Figura 16). Esse mecanismo é altamente dependente das propriedades do surfactante que agirá como molde (*template*) para a organização das micelas, mas outras fases, como a fase cúbica designada pela Mobil como MCM-48, também podem ser formadas (Beck *et al.*, 1992). Os diâmetros desses poros variam em função do comprimento da parte hidrofóbica da cadeia do surfactante. Após a calcinação, esses materiais mesoestruturados apresentam arranjos ordenados dos poros e não exibem qualquer cristalinidade.

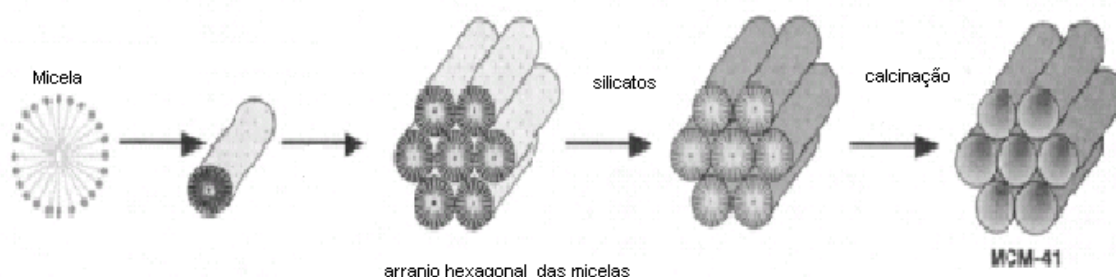


Figura 16: Mecanismo de formação da MCM-41 pelo método LCT (Ciesla & Schuth, 1999).

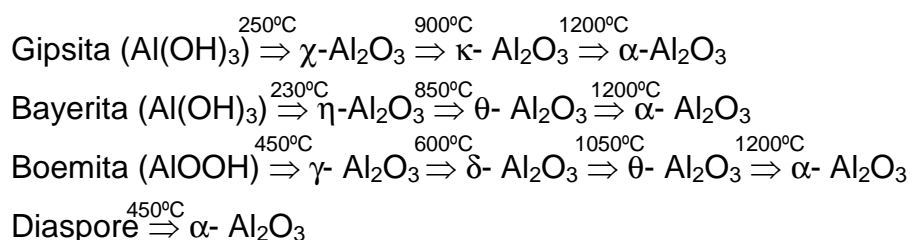
Alguns autores apostam no uso de MCM-41 como catalisador para a reação de esterificação e transesterificação. Alípio *et al.* (2009) estudaram o catalisador Al-MCM-41, na reação de esterificação do ácido palmítico na qual trabalham com a relação de Si/Al de 8, 16 e 32. De acordo com os autores a reação foi conduzida a 130°C , agitação magnética de 500 rpm e relação álcool/ácido graxo de 60 e 0,6% de catalisador por 2 h de reação. O catalisador que apresentou melhor conversão foi Si/Al= 8, e a reatividade dos álcoois estudados foi metanol > etanol > isopropanol.

Já Srinivas *et al.* (2004), estudaram o catalisador Ti-MCM-41 na transesterificação do monoéster etilacetoacetato com vários álcoois, e verificaram que o catalisador podia

ser usado na reação várias vezes sem perder sua atividade e seletividade, neste trabalho dois fatores foram estudados, como tempo da reação, tipo de álcool e a conversão alcançada para o catalisador em estudo, que foi de 93,7% em 4 h de reação.

2.6.2.2- Alumina

Além das zeólitas e MCM-41, a alumina também tem sido muito estudada como suporte para uma série de catalisadores, sendo empregada na indústria em processos de alta escala. Usualmente, a alumina convencional apresenta área específica em torno de 50-300 m²/g. Existem vários tipos de aluminas (α , γ , δ , η e θ), de acordo com o preparo dos diferentes precursores de hidróxido-óxido de alumínio (boemita, bayerita, gipsita e diaspore) (Cejka, 2003; Kasprzyk-Hordern, 2004) e temperatura de calcinação de acordo com as fases apresentadas abaixo. De todas as aluminas a mais usada em catálise é a γ -alumina, devido as suas características de acidez e porosidade.



Os dois parâmetros principais determinantes das propriedades catalíticas da alumina são acidez e basicidade. A acidez e basicidade de Bronsted é definida como a habilidade de abstração-aceitação de próton. No critério de Lewis, é de abstração-aceitação do elétron.

A eficiência do catalisador KF/alumina foi avaliada para a obtenção do biodiesel, variando-se a quantidade de solução de KF no suporte (γ -alumina). Para todos os catalisadores usados na reação, obteve-se uma conversão superior a 90%, usando 40% de catalisador ativado a 120°C por 2 h e razão molar metanol/óleo de soja de 9:1, durante 4 h (Silva *et al.*, 2006). O catalisador alcalino heterogêneo Na/NaOH/ γ -Al₂O₃ foi usado na transesterificação de óleo vegetal com metanol, usando hexano como co-solvente. O melhor resultado (>90%) foi obtido depois de 2 h, usando a relação molar metanol:óleo de 9:1 a 60°C (Kim *et al.*, 2004). Já Arzamendi *et al.* (2007) fizeram um estudo comparativo de NaOH/alumina com o catalisador homogêneo NaOH, obtendo conversão de 82%, quando usaram a relação metanol e óleo de girassol de 6:1, e 88% quando usaram a relação 12:1, e chegaram à conclusão de que o catalisador estudado não apresentou uma

performance muito longe do catalisador homogêneo de NaOH. Xie & Li (2006) estudaram o catalisador KI suportado em alumina (35%) e obtiveram 96% de conversão nas condições estudadas.

A metanólise do óleo de soja foi testada também usando o tungstenato de zircônia-alumina (WZA), óxido de estanho sulfatado (STO) e zircônia-alumina sulfatada (SZA) como catalisadores ácidos (Furuta *et al.*, 2004). O catalisador WSA foi o mais efetivo, depois de 20 h atingiu conversão maior que 90% a temperatura superior a 250°C.

2.6.2.2.3- Óxido de zinco

Outra proposta foi o catalisador KF/ZnO, na qual estudou-se a influência da temperatura de calcinação sobre a sua eficiência na conversão do óleo de soja a metil ésteres. Verificou-se uma conversão máxima de 88% quando esse catalisador foi calcinado a 500°C, pois a essa temperatura a basicidade dos sítios foi maior, sendo a relação metanol/óleo de soja de 10:1, mantido em refluxo por 9 h com 3% de catalisador (Xie & Huang, 2006).

2.6.2.3- Outros materiais empregados na transesterificação como catalisadores heterogêneos

Além destes materiais citados acima, vários outros têm sido estudados, como o descrito por Brandão *et al.* (2004) que estudaram catalisadores heterogêneos à base de nióbio, na metanólise do óleo de soja. Esses catalisadores foram impregnados com ácidos, como: H₂SO₄ (ácido sulfúrico), HNO₃ (ácido nítrico) e H₃PO₄ (ácido fosfórico). Os catalisadores realizaram a reação de transesterificação usando a proporção mássica de 20:100:1 de metanol, óleo de soja e catalisador, respectivamente. O catalisador que apresentou maior conversão foi o Nb₂O₅-H₃PO₄, com 12%, durante 3 h de reação e temperatura de 80°C. Entretanto, Borré *et al.* (2004) verificaram uma conversão maior que 99% na obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja, usando argila aniônica sintética como catalisador para tal reação. Porém, quando comparada com a argila comercial ácida, esmectita- H⁺, não se observou formação de ésteres metílicos.

Li & Xie (2006) propuseram o catalisador Zn/I₂ e estudaram as melhores condições para se obter uma melhor conversão, atingindo 96%, para uma relação molar entre óleo de soja e metanol de 1:42, 5% de Zn e 5% de I₂, a 66°C por 26 h.

A atividade da guanidina polimerizada e seus análogos homogêneos foram comparadas na transesterificação do óleo de soja com metanol (Schuchardt *et al.*, 1996). A relação molar metanol: óleo foi três vezes maior na reação usando guanidina polimerizada, para garantir uma baixa viscosidade na mistura reacional. O catalisador foi usado na proporção molar de 5% comparado com os 3% usados na catálise homogênea. O catalisador heterogêneo apresentou conversões próximas às conversões alcançadas pelo análogo homogêneo (> 90%) após um tempo prolongado de reação. Cabe ressaltar que o catalisador de poliestireno com biguanidinas, que é um catalisador reciclável, apresentou uma boa conversão para transesterificação de vários óleos vegetais (Gelbard & Vielfaure- Joly, 2000). Atingiu 90% com menos de 15 minutos de reação, sendo mais reativo e mais estável que as guanidinas descritas acima.

O uso da resina sulfônica de troca iônica foi também estudado para a produção de biodiesel (Reis *et al.*, 2003). A metanólise dos óleos de babaçu e soja foi comparada usando Amberlyst-15 e ácido sulfúrico como catalisador. A resina catiônica de troca iônica apresentou melhor atividade que o catalisador homogêneo.

Monteiro & Cruz (2004) estudaram a transesterificação do óleo de soja usando óxidos mistos como catalisadores. A reação foi realizada usando a relação em massa de 4,4:6,0:0,3 (metanol: óleo de soja: catalisador) a 70°C por 8 h. A seqüência de catalisadores estudados foi: ZrO_2-SiO_2 , KOH/ZrO_2-SiO_2 , $Co_2O_3-SiO_2$, $Mo_2O_5-SiO_2$, Na_2O-SiO_2 , La_2O_3 (10%)-MCM-41, MgO (10%)-MCM-41, BaO (10%)-MCM-41, BaO (10%)-MCM-41, CaO e MgO . Os melhores resultados foram obtidos com La_2O_3 (10%)-MCM-41, Na_2O-SiO_2 e CaO , com conversões de 81, 76 e 67%, respectivamente.

Na reação de transesterificação Mendonça *et al.* (2009) estudaram complexos metálicos usando como metal o estanho, variando os tipos de álcoois, esses complexos apresentam caráter de ácidos de Lewis. Os complexos estudados foram $(C_4H_9)Sn(C_2H_3O_2)_2$ (DBTDA), $(C_4H_9)_2Sn(C_{12}H_{23}O_2)_2$ (DBTDL), $(C_4H_9)SnO(OH)$ (BTA), $(C_4H_9)SnO$ (DBTO), de acordo com a tabela 9, pode-se verificar a conversão obtida de acordo como o tipo de álcool empregado para o DBTDL.

Tabela 9: Obtenção de alquil ésteres de ácido graxo via alcoólise do óleo de soja, na presença do catalisador DBTDL em diferentes temperaturas. Condições reacionais: 2 h de reação, relação molar álcool: óleo: catalisador- 400:100:1, agitação magnética de 1000 rpm.

Álcool	T (°C)	Conversão (%)
Metanol	64	38
	120	70
	150	<98
Etanol	78	30
	120	71
	150	82
Iso-butanol	117	75
	120	85
	150	88
Iso-propanol	82	7
	120	17
	150	57

Fonte: Mendonça *et al.* (2009)

De acordo com os dados da tabela 9 verifica-se que o catalisador se apresentou efetivo, principalmente no uso do metanol, porém com conversões não tão diferentes dos resultados obtidos para o etanol e iso-butanol. Cabe ressaltar, que estas reações foram realizadas em reator de aço acoplado a um manômetro com capacidade de 100 mL.

Outro estudo foi feito usando vários óxidos metálicos como suporte, dentre eles o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ na metanólise do óleo de palma e óleo de coco em um reator tipo Parr a 200°C em 4 h de reação, 15% de catalisador e relação metanol: óleo de 6:1, apresentando conversão de 90,3 e 80,6%, respectivamente (Jiputti *et al.*, 2006).

Muitos artigos vêm mostrando os processos enzimáticos como promissores para essa reação. Estes estudos consistem principalmente em aperfeiçoar as condições das reações (temperatura, relação molar de álcool e óleo, tipo de microorganismo que gera as enzimas, quantidade de enzima, tempo, etc.) para determinar as características para aplicação industrial. Vários estudos vêm mostrando a possibilidade de reciclagem do catalisador, mas o tempo de reação ainda é inviável se comparado com os catalisadores básicos homogêneos.

Outras condições como o pH, uso de solvente, uso de enzima imobilizada ou livre também são importantes para se obter altas conversões (Kaieda *et al.*, 2001; Iso *et al.*, 2001; Soumanou & Bornscheuer, 2003). A lipase imobilizada *Candida antarctica* (Novozyme 435) foi inativada pela agitação na mistura contendo mais que 1,5 equivalente molar do metanol frente ao óleo (Shimada *et al.*, 1999). Entretanto, quando o metanol foi adicionado, a conversão a metil ésteres foi quase completa (98,4%). A enzima pode ser reutilizada 50 vezes, sem perda da atividade. Observou-se um aumento da eficiência da lipase, quando essa passou por um pré-tratamento pela incubação consecutiva em metil ésteres e o óleo da reação (Samukawa *et al.*, 2000). *Candida antarctica* foi pré-incubada em oleato metílico por 0,5 h e subsequentemente em óleo de soja por 12 h.

Assim, é possível verificar pelas conversões obtidas acima, que muitos catalisadores heterogêneos podem ser promissores para a obtenção do biodiesel, porém na maior parte destes catalisadores as condições usadas na reação, empregou-se alta relação álcool: óleo ou uma alta temperatura reacional, o que inviabiliza o processo quando se trata de escala industrial.

2.7- Casca de Arroz e suas aplicações

A casca de arroz (CA) tem se apresentado como uma fonte promissora em vários ramos. Dentre eles podemos citar a produção de energia e o aproveitamento de suas cinzas rica em sílica, dessa forma muito estudos estão sendo realizados (Della *et al.*, 2006; Adam & Chua, 2004; Chang *et al.*, 2003) no intuito do melhor aproveitamento deste rejeito.

Além disso, a questão ambiental, com a necessidade da redução das emissões globais de CO₂, é um ponto favorável no uso da biomassa, pois quando esta é queimada, CO₂ é liberado na atmosfera; entretanto, este gás é absorvido pelas plantas durante a fotossíntese, mantendo constante a sua quantidade na atmosfera, desta forma a biomassa enquadra-se no conceito de sustentabilidade (Foletto *et al.*, 2005).

Na indústria de arroz, as cascas são o subproduto mais volumoso, que podem ser aproveitadas de várias maneiras, uma delas é a queima direta, que além de gerar energia na qual o CO₂ produzido volta ao ciclo do carbono na biosfera, gera o resíduo final que é a cinza impura, rica em sílica. Se ela for utilizada, direta ou indiretamente, para algum fim comercial, se fechará o ciclo de industrialização do arroz, sendo possível o total aproveitamento da matéria-prima proveniente da lavoura, já que o farelo, gérmen e outras

partes já tem destino no mercado. Afinal, uma produção industrial ideal é aquela que gera resíduo zero (Foletto *et al.*, 2005).

No Brasil, a produção de arroz em casca é de 12.100.946 t de acordo com o levantamento da safra de 2008 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (Indicadores, acesso em 06 de julho de 2009) com estimativa de um crescimento de 5,8% para a safra de 2009, assim o emprego deste material em finalidades específicas reduz a deposição deste rejeito de forma incorreta, pois há alguns anos, quase todo este rejeito tinha como destino as lavouras e fundo de rios, num descarte prejudicial e criminoso.

Sabendo-se que do total de arroz colhido 23% correspondem à casca e 4% à cinza (Della *et al.*, 2001), 2.783.217 t deste resíduo são gerados no Brasil. Esta casca apresenta alta dureza, fibrosidade e natureza abrasiva, levando à obtenção de um produto com baixas propriedades nutritivas, boa resistência ao desgaste e muita cinza (Fonseca, 1999).

A casca de arroz (CA) apresenta em sua epiderme externa maior concentração de sílica, na região interna da casca que apresenta um aspecto mais liso da epiderme interna, encontram-se em maior concentração a celulose e a lignina, principais compostos orgânicos da casca. A sílica presente na casca, e por consequência na cinza, está concentrada principalmente dentro da epiderme externa em direção ao meio da estrutura da casca. No entanto, uma pequena mas significativa quantidade de sílica reside na epiderme interna, adjacente ao grão de arroz (James & Rao, 1985).

De acordo com Foletto *et al.* (2005) a casca de arroz está sendo empregada como alternativa tecnológica no aproveitamento das cinzas geradas pela sua queima, dentre elas podemos citar: a produção de carbeto de silício (SiC), usado como reforço na produção de cerâmicas resistentes e componentes de matrizes metálicas; produção de sílica pura, usada como purificador, catalisador ou reagente; uso como carga de polímeros, como reforço em borrachas, para promover melhores propriedades mecânicas; produção de cimento e uso em concreto, pois diminui a resistência a compressão, além de aumentar a durabilidade do concreto e reduzir a porosidade, o que o torna mais resistente a intempéries, abrasão etc...; emprego como adsorventes, uso da CA in natura para remoção de metais pesados em efluentes sintéticos; suporte de catalisadores metálicos, para catalisadores na metanação de CO e CO₂, hidrogenação de óleos insaturados, reação de reforma à vapor e hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos; além da síntese de zeólitas e diferentes tipos de silicatos.

A casca de arroz foi usada por Adam & Ahmed (2008) modificada com gálio, índio e ferro na benzilação dos xilenos pela reação de Friedel-Crafts com conversões de até 90%

no período de 10 a 30 minutos de acordo com a seletividade para cada isômero. Usou-se também a cinza da casca de arroz (CCA) como suporte para níquel e posterior emprego na metanação do CO_2/H_2 (1/4) que apresentou alta seletividade para a formação do produto (Chang *et al.*, 2003). Além do uso como suporte para catalisadores de nióbio $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CCA}-\text{Al}_2\text{O}_3$ que apresentou conversões de 80 a 90% na esterificação do ácido acético com diferentes álcoois, como etanol, n-butanol e iso-pentanol, e a conversão de até 77% na transesterificação do óleo de soja com etanol usando razão molar álcool e óleo 30:1, 10% em massa de catalisador e temperatura de 200°C por 22 h em um reator de aço com copo de teflon (Braga, 2007).

Um outro emprego da casca de arroz tem sido feito por Oliveira *et al.* (2008) na clarificação do óleo residual de fritura, pois de acordo com a resolução nº 7 de 2008 da ANP, o biodiesel deve ser límpido e isento de impurezas, desta forma, verificou-se que o material obtido pela casca de arroz clarificou o óleo residual em 70% além de diminuir o teor de ácidos graxos livres. Além de Adam & Chua (2004) que modificaram a CCA com alumínio (III) (CCA-Al) para a adsorção de ácido palmítico na qual se verificou como um processo espontâneo e endotérmico.

Desta forma a casca de arroz tem se apresentado muito promissora em vários setores, o que mostra a riqueza deste material na obtenção de produtos nobres.

JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

3- JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

Com o apoio do governo, muito se tem estudado de forma a otimizar o processo de produção do biodiesel. Logo, a catálise é de extrema importância, no sentido de aumentar razoavelmente a velocidade da reação de transesterificação, visto que muitos catalisadores estão sendo estudados. Sabe-se que os mais efetivos são os catalisadores homogêneos KOH e NaOH, que, no entanto, apresentam como desvantagem uma etapa de neutralização, o que encarece o processo de produção em larga escala. Com este intuito, os catalisadores heterogêneos apresentam como vantagem a simplificação do pós-tratamento, sendo separados com maior facilidade do meio reacional, além de poderem ser utilizados mais de uma vez na reação.

Além disso, o emprego de catalisadores viáveis economicamente tende a favorecer o processo quando se trata de escala industrial, visto que muitos rejeitos podem ser empregados para a obtenção de catalisadores heterogêneos.

Desta forma, o presente trabalho estuda o comportamento de alguns catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação, de forma a identificar um catalisador efetivo, além de estudar a reutilização de dois rejeitos extremamente nocivos à sociedade e ao meio ambiente, transformando-os em produtos nobres.

Um deles é o óleo residual de fritura, que é lançado indiscriminadamente em rios, mares, oceanos ou mesmo em lixões, e pode contaminar os corpos d'água causando a mortandade dos seres vivos ali existentes, devido à não passagem de luz solar, impedindo assim a fotossíntese e conseqüentemente a produção de oxigênio. Além disso, mesmo quando em lixões, este óleo pode contaminar os lençóis freáticos. Um outro rejeito estudado aqui é a casca de arroz, que possui baixa densidade e difícil degradabilidade, ficando exposta em beira de rios e asfaltos por longos períodos. Desta forma, para atender os anseios da sociedade e redução dos impactos ambientais, a reutilização destes rejeitos torna-se necessária, principalmente quando empregados de maneira adequada.

Os principais objetivos deste trabalho são descritos abaixo, divididos em três partes:

Parte I

- Verificou-se o comportamento de catalisadores heterogêneos citados na literatura como efetivos na reação de transesterificação do óleo de soja. Dentre eles podemos citar: MCM-41 e MgO impregnados com sais básicos (NaHCO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KCl, Li_2CO_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$); Carbonato de amônio impregnado nos

seguintes óxidos: MgO, CeO₂, ZnO, CaO, Al₂O₃, La₂O₃, Nb₂O₅, SiO₂ e MCM-41; peneiras moleculares mesoporosas Li/Ba/Al e Li/Mg/Al com sítios básicos; coprecipitação de catalisadores usando Mg/La (3:1), Mg/Al (1:1 e 2:1), Ca/Mg (1:1) e Ca/Zn (1:1 e 1:2).

Sendo os catalisadores preparados os seguintes: NaHCO₃/MCM-41, Ba(NO₃)₂/MCM-41, KCl/MCM-41, LiCO₃/MCM-41, La(NO₃)₃/MCM-41, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆/MCM-41, NaHCO₃/MgO, Ba(NO₃)₂/MgO, KCl/MgO, LiCO₃/MgO, La(NO₃)₃/MgO, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆/MgO, (NH₄)₂CO₃/MgO, (NH₄)₂CO₃/CaO, (NH₄)₂CO₃/CeO₂, (NH₄)₂CO₃/ZnO, (NH₄)₂CO₃/Al₂O₃, (NH₄)₂CO₃/Nb₂O₅, (NH₄)₂CO₃/SiO₂, (NH₄)₂CO₃/MCM-41, Li/Al₂O₃-Ba/Al₂O₃, Li/Al₂O₃-Mg/Al₂O₃, MgO/Al₂O₃ e CaO/ZnO. Além do uso do CaO após calcinação a 500°C.

Parte II

- Após a definição de um catalisador que foi efetivo na parte I do trabalho, houve o tratamento da casca de arroz por lixívia ácida, visto que a cinza da casca de arroz foi o suporte dos catalisadores definidos.
- Estudo da temperatura de calcinação do material de forma a obter a maior área específica BET.
- Após a definição da temperatura de calcinação, todo o material foi calcinado a esta temperatura e posteriormente impregnado com SnO₂ e CaO. Para fins de comparação, o mesmo tratamento foi efetuado com uma sílica comercial (Degussa), habitualmente usada em catálise como suporte.
- O material foi caracterizado por difração de raios-X, fluorescência de raios-X (FRX), microscopia eletrônica de varredura, área específica BET, análise termogravimétrica e dessorção de NH₃ a temperatura programada.
- Efetuou-se a avaliação catalítica pela reação de transesterificação do óleo de soja refinado e esterificação do ácido oléico via rota metílica.
- Analisou-se o biodiesel obtido, para verificar se houve lixívia do catalisador durante o processo, por técnicas clássicas de titulação.
- Quantificou-se o biodiesel obtido por transesterificação pela técnica de RMN-¹H e do obtido por esterificação por índice de acidez.

Parte III:

- Coletou-se óleo residual de fritura de três locais da Grande Vitória, sendo provenientes de restaurante, cantina e residência. Estes óleos foram caracterizados por índice de acidez, saponificação, refração e teste de Kreis.
- Posteriormente, selecionou-se o óleo mais degradado para a reação de transesterificação, para verificar qualitativamente o comportamento via rota etílica do melhor catalisador heterogêneo determinado na parte II.

METODOLOGIA

4- METODOLOGIA

A metodologia será dividida em três partes. Na primeira parte (parte I), será apresentado o procedimento de síntese e avaliação de vários catalisadores pré-selecionados na literatura de acordo com suas características ou comportamento na reação de transesterificação do óleo de soja refinado via rota metílica. Na segunda parte (parte II), será descrita a síntese, a caracterização dos catalisadores de CaO e SnO₂ impregnados nas cinzas da casca de arroz (CCA) e sua avaliação catalítica na reação de transesterificação do óleo de soja refinado e na esterificação do ácido oléico via rota metílica. Por fim, na terceira parte (parte III), serão caracterizados três tipos de óleos de fritura e será selecionado aquele com maior indicação de degradação para a verificação do desempenho do melhor catalisador da parte II na reação de transesterificação do óleo residual de fritura por rota etílica e metílica.

Cabe ressaltar que o mínimo de pureza usado dos reagentes a seguir foi de 98%.

4.1- Parte I

4.1.1- Preparo dos catalisadores

4.1.1.1- Impregnação do MCM-41 e MgO com sais básicos

Os suportes foram impregnados com uma solução contendo 1% do metal do sal básico, com relação sólido:solução de 1:4, agitado por 24 h a temperatura ambiente e posteriormente seco em estufa por 12 h a 100°C. Depois de seco, o catalisador foi calcinado por 2 h a 550°C. Os sais empregados foram: NaHCO₃ (QM S.A.), Ba(NO₃)₂ (Quimibrás), KCl (Quimibrás), além de outros que constam no anexo I.

4.1.1.1.1- Síntese da peneira molecular MCM-41

O MCM-41 foi preparado usando a relação molar de H₂O: NaOH: CTBA: TEOS de 615: 0,32: 0125: 1. Inicialmente, o NaOH e o brometo de cetiltrimetilamônio (CTBA-Sigma-Aldrich) foram adicionados à água e agitados energeticamente. Quando a mistura tornou-se homogênea, adicionou-se o tetraetoxisilano (TEOS- Sigma-Aldrich), ainda sob agitação. Após 2 h de reação, o produto foi filtrado a vácuo. Quando a água de lavagem atingiu pH aproximadamente igual a 8, a lavagem foi cessada. O catalisador foi seco a

temperatura ambiente e posteriormente foi calcinado em ar sintético, por 4 h, a 550°C (Cai *et al.*, 1999).

4.1.1.1.2- Preparo do MgO a partir do Mg(OH)₂

Dissolveram-se 100 g de Mg(NO₃)₂ · 6H₂O em 250 mL de água destilada. Sob agitação adicionaram-se 100 mL de solução de NH₄OH 30%. O precipitado obtido foi lavado várias vezes com água destilada para eliminar os íons NO₃⁻, depois secou-se em estufa por 16 h a 100°C. O óxido de magnésio foi obtido após calcinação sob fluxo de ar (40 mL/min) a 450°C (5°C/min) por 12 h.

4.1.1.2- Impregnação com carbonato de amônio (NH₄)₂CO₃

Inicialmente, prepararam-se 50 mL de uma solução de carbonato de amônio 12 g/L. Esta solução foi colocada em sistema de agitação a temperatura ambiente, com 5 g do óxido* que foi impregnado. A agitação foi mantida por 30 minutos e depois o catalisador foi filtrado (Huaping *et al.*, 2006). O sólido coletado foi colocado em estufa a 110°C por 12 h. Subsequentemente, o catalisador passou em uma peneira de 60 mesh e foi calcinado a 500°C por 1,5 h.

*: MgO, CeO₂ (Vetec), ZnO (Quimibrás), CaO (Quimibrás), Al₂O₃ (Vetec), La₂O₃ (Vetec), Nb₂O₅ (Vetec), SiO₂ (Degussa S.A.), além do MCM-41.

4.1.1.3- Preparo do CaO

Calcinou-se 10 g de CaO (Vetec) a 500°C em mufla, por 2h.

Outros catalisadores estudados nesta parte do trabalho encontram-se no anexo I.

4.1.2- Obtenção do biodiesel

Em um sistema de refluxo em banho de óleo de silicone com agitação, o óleo de soja e o metanol foram adicionados juntamente com a quantidade apropriada do catalisador e parâmetros segundo a tabela 10. Posteriormente, o catalisador foi filtrado e o produto da reação foi lavado com 3x10 mL de solução saturada de cloreto de sódio (Proquímios), com auxílio de um funil de separação. Adicionou-se à fase orgânica sulfato

de sódio anidro (Vetec) e depois filtrou-se para retirar o excesso de agente secante. A fase orgânica então foi quantificada por RMN-¹H.

Tabela 10: Condições usadas na reação de transesterificação para os catalisadores heterogêneos estudados.

Catalisador	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Concentração de catalisador (% m/m) [∇]
MCM-41 e MgO impregnados	24	110	1
MgO	24	110	1
Óxidos /NH ₄ CO ₃ [♦] e CaO	2,5	70	1,5
Peneira mesoporosa*	24	70	1
Co-precipitação*	2,5	70	1,5

[♦] Relação metanol/óleo de soja de 9:1 (condição ótima segundo Huaping *et al.*, 2006). * anexo I. [∇] a massa de catalisador é calculada em relação ao reagente limitante da reação, que neste caso é o óleo de soja.

4.1.3- Quantificação do biodiesel

4.1.3.1- Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN-¹H)

Os espectros de RMN-¹H foram obtidos em um espectrômetro da marca Jeol a 400 MHz, em solventes deuterados, utilizando TMS (tetrametilsilano) como referência interna. Todas as medidas foram realizadas a 25°C com campo de 9,39 T, na frequência de 400 MHz. Os espectros foram obtidos por transformada de Fourier dos decaimentos livres de indução (FID). O solvente usado para análise foi o clorofórmio deuterado (CDCl₃-Cambridge Isotope Laboratories, Inc.) e os picos de ¹H integrados.

O cálculo da conversão do triacilglicerídio em ésteres alquílicos se baseia no fato de que o grupo metileno (CH₂), que está presente tanto na cadeia derivada do ácido graxo do triglicerídio quanto no éster metílico final, fornece um sinal característico em 2,3 ppm (triplete), enquanto que o grupo metila (CH₃) apresenta o sinal característico em 3,65 ppm (singlete) e está presente somente no éster metílico, como apresentado nas figuras 17 e 18 (Costa Neto, 2000).

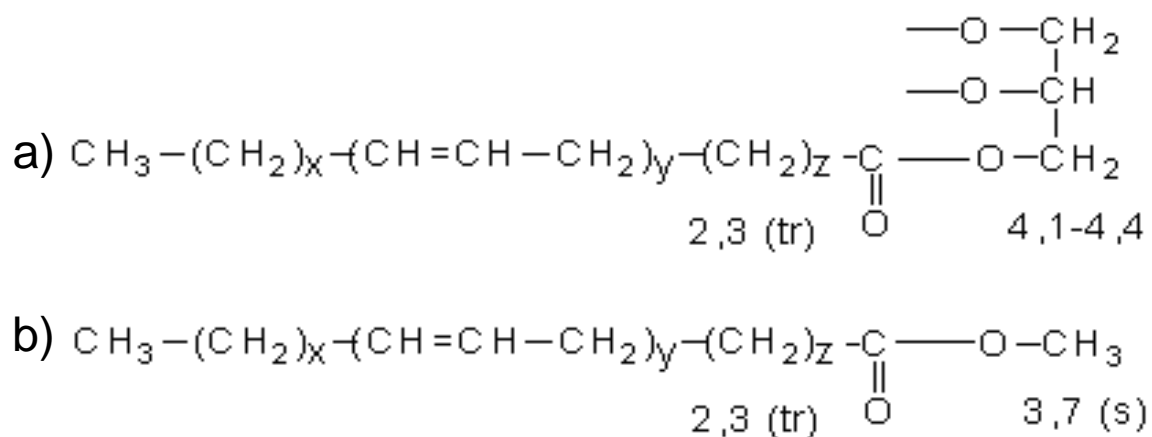


Figura 17: Atribuições dos deslocamentos químicos dos grupos metileno e metila no a) triglicerídio e b) no éster metílico resultante, sendo tripleto (tr) e singlete (s) (Meher *et al.*, 2006).

Portanto, a razão entre as áreas correspondentes a esses dois tipos de prótons no espectro de RMN, multiplicados pelos fatores que contrabalancem as quantidades de átomos de hidrogênio ligados ao metileno e ao metila (2 e 3 prótons respectivamente) será igual à conversão. Ou seja:

$$\text{Conversão} = \left(\frac{2 \times \text{área}_{3,6 \text{ ppm}} - \text{pico}_{\text{CH}_3}}{3 \times \text{área}_{2,3 \text{ ppm}} - \text{pico}_{\text{CH}_2}} \right) \times 100 \quad (4)$$

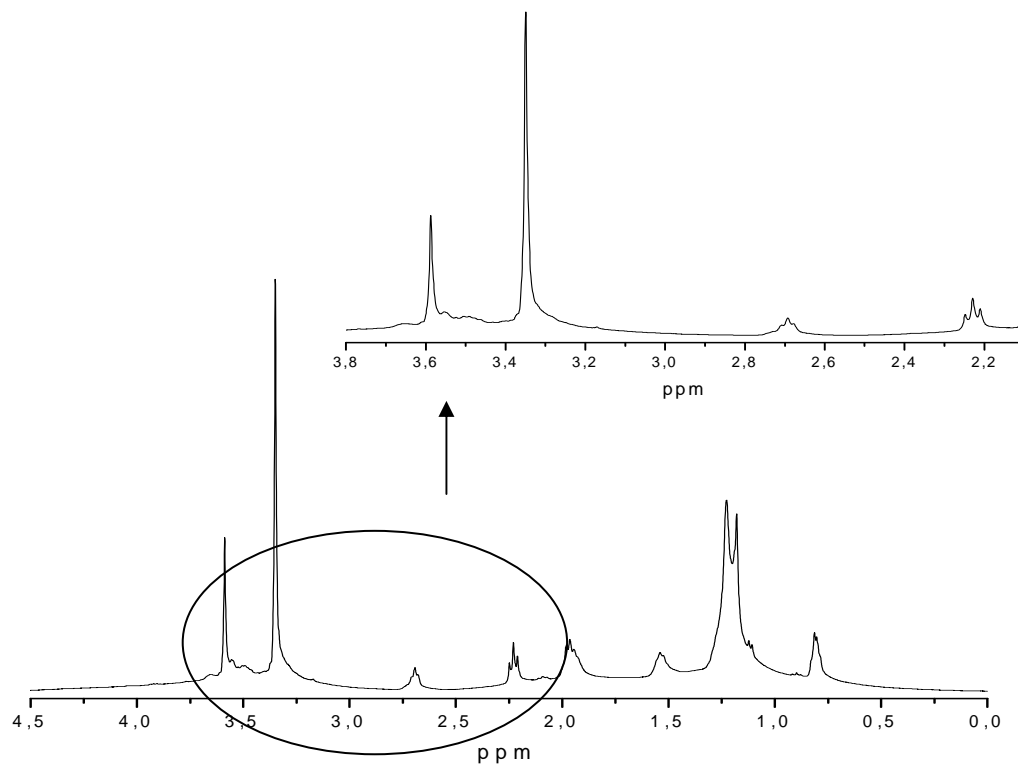


Figura 18: Espectro típico de RMN-¹H do biodiesel metílico derivado do óleo de soja com NaOH. O singlete em 3,65 ppm indica a presença do grupo metila derivado do álcool. O tripleto em 2,3 ppm corresponde ao grupo metileno ligado à carbonila, tanto na molécula do éster formada, quanto na molécula de triglicerídeo do óleo de soja (ver expansão acima) (Costa Neto, 2000).

4.2- Parte II

4.2.1- Preparo dos catalisadores:

Na figura 19 encontra-se um esquema simplificado do procedimento experimental.

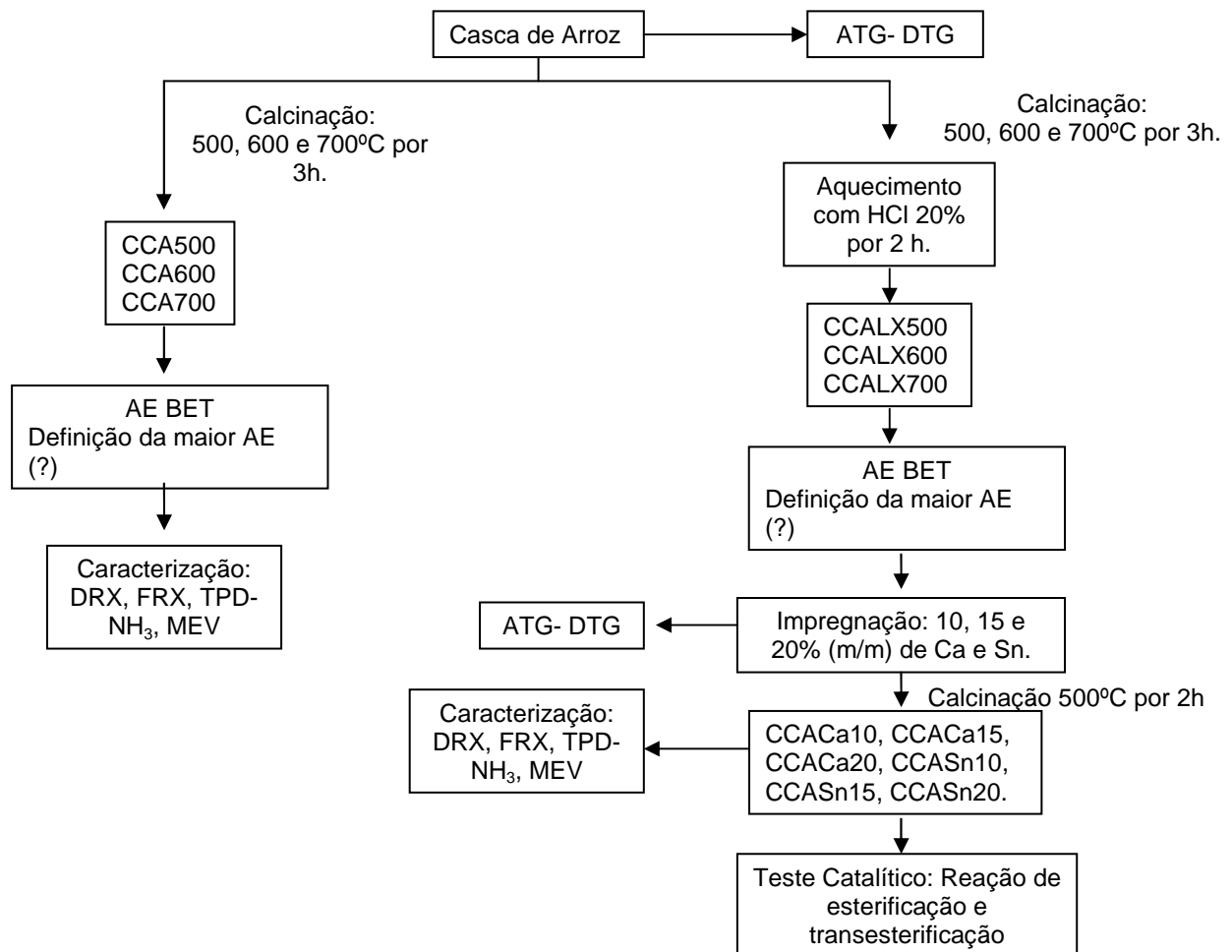


Figura 19: Esquema do procedimento experimental da parte II.

4.2.1.1- Tratamento da Casca de Arroz

A casca de arroz usada neste trabalho foi proveniente de zonas rurais da região de Castelo-ES. Inicialmente 60 g de casca de arroz (CA) foram lavadas com 4 L de água destilada e secadas a temperatura ambiente por 24 h.

Posteriormente, fez-se um estudo da melhor temperatura de calcinação para obtenção da maior área específica (AE) BET, tratando-se as amostras em uma mufla por 3 h, a 500, 600 e 700°C, sendo a taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.2.1.2- Lixiviação da casca de arroz.

Em um erlenmeyer de 1 L colocaram-se 30 g de CA seca (após a lavagem com água destilada) e adicionaram-se 500 mL de uma solução 20% de HCl (Isotar) para a remoção dos álcalis. Após a fervura, manteve-se o aquecimento por 2 h a 100°C. Posteriormente, lavou-se a CA com água destilada, até atingir o pH entre 5-6. Secou-se por 12 h em estufa a 60°C.

Posteriormente, fez-se um estudo da melhor temperatura de tratamento para obtenção da maior AE BET, tratando-se as amostras em uma mufla por 3 h, a 500, 600 e 700°C, sendo a taxa de aquecimento de 10°C/min.

Verificada a melhor temperatura de calcinação, todo o material foi tratado a esta temperatura, por 3 h.

4.2.1.3- Impregnação da fase ativa

O material selecionado acima com melhor área específica BET previamente seco foi impregnado de forma a alcançar teores de 10, 15 e 20% (m/m) em relação ao metal, com 50 mL de solução aquosa contendo os respectivos sais ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Vetec e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Rio Lab ACS reagentes analíticos) em rotaevaporador sob vácuo por 3 h a 50°C.

Posteriormente, o material foi levado à estufa por 12 h a 60°C e calcinado a 500°C, por 2 h.

Informações adicionais:

A sílica comercial (SiP), usada como padrão de comparação, foi impregnada seguindo o mesmo tratamento realizado para a casca de arroz.

4.2.2- Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores obtidos foram caracterizados para a determinação de sua composição química, composição de fases, propriedades texturais e propriedades catalíticas. As técnicas empregadas foram: Difração de raios-X, análise termogravimétrica, medida de área específica (BET), fluorescência de raios-X (FRX), microscopia eletrônica de varredura, dessorção de NH_3 a temperatura programada e avaliação catalítica pela reação de transesterificação do óleo de soja refinado e esterificação do ácido oléico via rota metílica.

4.2.2.1- Caracterização física

4.2.2.1.1- Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X visa identificar a estrutura cristalina e as fases presentes, sendo uma análise não destrutiva, rápida e muito versátil .

A análise ocorre de acordo com a lei de Bragg, pois usando o ângulo de difração e conhecendo-se o comprimento de onda usado na análise.

O difratômetro de raios-X usado para análise foi do tipo URD 65- Rich Seifert & Co. As condições foram: radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), filtro Ni, 30 kV, 40 mA, varredura $0,05^\circ (2\theta)/5\text{s}$ na faixa de $5 - 75^\circ$.

As amostras foram analisadas na forma de pó, em um porta-amostras de vidro.

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras analisadas foi realizada por comparação com arquivos do padrão PCPDFWIN, que possui milhares de substâncias inorgânicas e orgânicas catalogadas.

4.2.2.1.2- Análise Térmica

A termogravimetria (TG) tem sido amplamente usada para caracterização de catalisadores.

Nesta análise, a variação da massa de uma determinada amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo. A curva gerada fornece informações sobre a variação da massa de acordo com a temperatura na qual ocorre um determinado fenômeno, seja uma reação de decomposição, uma desidratação entre outros (Araújo, 2001).

Os catalisadores e suportes obtidos, após secagem em estufa por 12 h a 60°C , foram analisados por TG no equipamento TGA-50H da SHIMADZU, variando-se desde a temperatura ambiente até 700°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de ar comprimido, com fluxo de $1,2 \text{ L/h}$.

4.2.2.1.3- Medida da Área Específica

A acessibilidade dos reagentes gasosos à superfície catalítica é de extrema importância na seleção dos materiais sólidos que funcionam como catalisadores em reações heterogêneas.

A técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais extraem-se informações como área específica, volume de poros, morfologia e distribuição de diâmetros de poros (Ciola, 1981).

Um dos métodos mais simples de se determinar a área específica de sistemas porosos é através do método de fisissorção.

O método mais usado atualmente foi elaborado em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller (BET) e baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando no cálculo uma equação por eles deduzida, que permite, a partir de algumas experiências, determinar o volume de N₂ (V_m) necessário para formar uma monocamada sobre o material adsorvido (Ciola, 1981).

A equação proposta é derivada da equação de Langmuir, aplicada à condensação em multicamadas, levando-se em conta a energia de condensação envolvida (equação 4).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1).P}{CV_m P_0} \quad (5)$$

Onde V é o volume de gás adsorvido à pressão P, P₀ é a pressão de saturação do gás adsorvente e C é uma constante dada por:

$$C = e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} \quad (6)$$

E₁ é o calor de adsorção da primeira camada adsorvida, E₂ é o calor de liquefação do gás adsorvido, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

As hipóteses contidas no modelo BET desprezam as heterogeneidades na superfície dos sólidos, importantes para baixos valores de pressão, e as interações entre as moléculas adsorvidas, que modificam as isotermas a altas pressões. Isto torna a equação 5 válida somente para intervalos de pressões relativas (P/P₀) compreendidas entre 0,05 e 0,35. Nesta situação, a variação linear de P/[V(P₀-P)] em função de (P/P₀) permite determinar os valores V_m e C a partir dos coeficientes angular (b) e linear (a) da reta resultante:

$$V_m = \frac{1}{a + b} \quad (7)$$

$$C = \frac{a}{b} + 1 \quad (8)$$

A área S_{BET} é assumida como sendo a área mais provável que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m . Assim sendo, tomando-se o valor V_m nas condições normais de temperatura (273 K) e pressão (760 mmHg) e considerando-se a adsorção de nitrogênio a 77 K, tem-se:

$$S_{BET} (m^2 / g) = 4,35V_m \quad (9)$$

Uma característica importante dos sólidos porosos em relação à adsorção física é a falta de coincidência entre as curvas de adsorção e dessorção. Observa-se experimentalmente que depois de haver sido completada a curva de adsorção e uma vez alcançada a pressão de saturação do gás ($P/P_0=1$), ao se reduzir gradualmente a pressão e efetuar o caminho inverso, os valores do volume adsorvido não seguem a curva original. Esta falta de coincidência entre as curvas recebe o nome de histerese (Droguett, 1983).

O volume total (V_{liq}) e o tamanho médio dos poros (r_p) podem ser estimados a partir das isotermas de adsorção e dessorção e baseia-se nas equações:

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_{ml}}{RT} \quad (10)$$

$$r_p = \frac{2V_{liq}}{S} \quad (11)$$

Na qual: P_a e T são a pressão e a temperatura ambiente, respectivamente, V_{ml} é o volume molar do adsorbato líquido (34,7 cm³/mol para o nitrogênio), e S_{BET} é a área superficial BET.

Os experimentos foram conduzidos em um equipamento de Fisissorção/Quimissorção marca Quantachrome Instruments, modelo Autosorb – 1-C.

Para esta análise, mediram-se 300 mg do catalisador, com auxílio de uma balança analítica, na forma de pó. A amostra foi posteriormente pré-tratada por aquecimento sob vácuo durante 1 h, a 300°C, e analisada pela adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso em sua superfície.

A distribuição de poros foi determinada pelo método desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda(BJH) na dessorção.

4.2.2.1.4- Fluorescência de Raios-X (FRX)

Na fluorescência de raios-X usa-se uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar. Os fótons gama emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estados excitados. Com elevada probabilidade, os elétrons arrancados ao átomo por efeito fotoelétrico situam-se nos níveis K ou L. Quando o átomo se desexcita, pode-se observar fótons X correspondentes às transições eletrônicas $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ ou $M \rightarrow L$. O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação (Lachance & Chaisse, 1995).

As amostras foram analisadas na forma de pó em um aparelho da marca Shimadzu, X-ray Spectrometer EDX-700.

4.2.2.1.5- Dessorção de NH_3 a Temperatura Programada (TPD- NH_3)

Esta técnica aplicada para caracterização de materiais nos informa a distribuição das espécies no sólido, como no estudo da reatividade e da formação do catalisador a partir de seus precursores.

Em estudos de TPD, o sólido, previamente, equilibrado com um gás, em condições bem definidas de temperatura e pressão parcial, é submetido a um aquecimento sob programação de temperatura e fluxo de um gás inerte (He ou Ar), monitorando-se a dessorção contínua do gás. As medidas de TPD são monitoradas, normalmente, utilizando um detector de condutividade térmica, acoplado ou não a um cromatógrafo, ou um espectrômetro de massas (Delannay, 1984; Ciola, 1981).

Para as análises de dessorção a temperatura programada utilizou-se amônia como molécula a ser adsorvida. A técnica consistiu em fazer adsorção de amônia em 200 mg do catalisador, a temperatura ambiente, por 30 min, com retirada posterior da amônia fisissorvida por fluxo de 1,8 L/s de N_2 . Para a dessorção, foi feita uma programação de aquecimento, de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 500°C . O gráfico obtido foi plotado pela medida de condutividade térmica registrada de 5 em 5°C .

4.2.2.1.6- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 vezes) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz à qual estamos habitualmente acostumados (Bozzola *et al.*, 1992)..

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras, que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada (Bozzola *et al.*, 1992).

As amostras foram preparadas em um porta-amostra de aço revestido com cobre, que foi previamente limpo com acetona e metanol, sendo posteriormente afixada uma fita de carbono, onde a amostra na forma de pó foi depositada e metalizada com ouro, em um metalizador IC-50m ion-coater da Shimadzu, com corrente de ionização de 6 mA por 5 minutos.

Posteriormente, a amostra foi analisada no MEV da Shimadzu SSX-550 superscan, obtendo-se imagens de elétrons secundários (SE).

4.2.2.2- Avaliação Catalítica

Os cálculos para obtenção das massas utilizadas no experimento encontram-se no anexo II.

4.2.2.2.1- Reação de Esterificação

Em um reator encamisado (figura 20) adicionou-se o catalisador (1%, m/m), juntamente com o ácido oléico (Dinâmica, Química Contemporânea LTDA) e metanol (F.

Maia Indústria e Comércio LTDA) na proporção molar de 1:2. A mistura foi mantida em agitação constante por 8 h a 60°C, em sistema de refluxo.

Após a reação, a mistura reacional foi filtrada e lavada com uma solução saturada de NaCl (Vetec) 3x10 mL. Adicionou-se posteriormente um agente secante (sulfato de magnésio anidro- Vetec) e filtrou-se com papel de filtro.

A amostra foi armazenada em vidro âmbar, para análises posteriores.

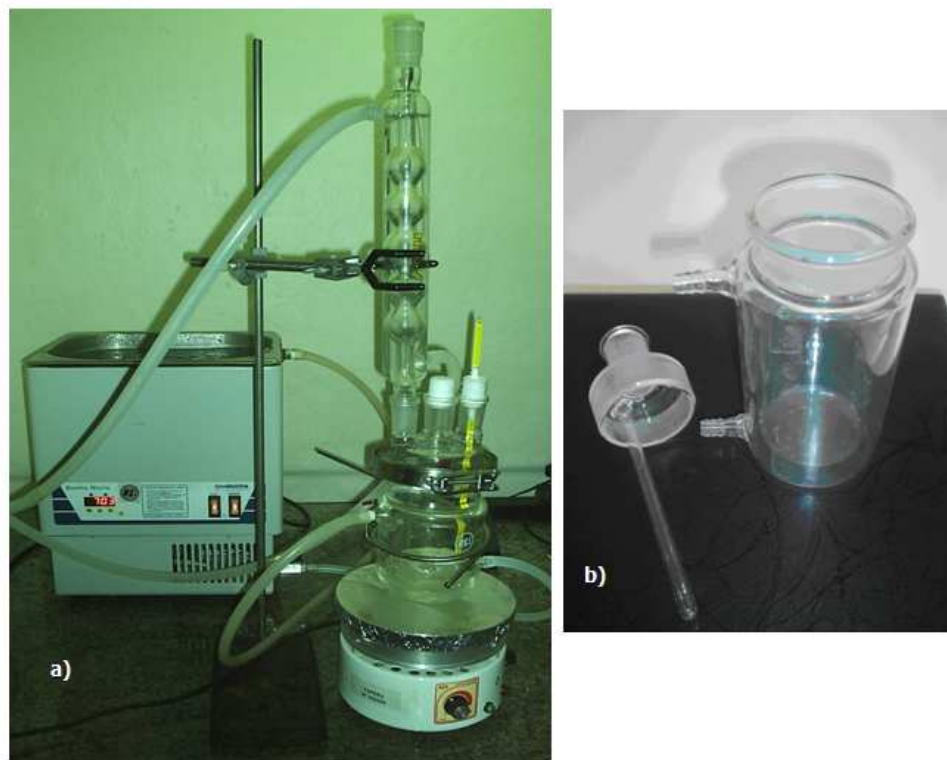


Figura 20: a) Sistema usado para aquecimento e agitação e b) Reator encamisado empregado nas reações de esterificação e transesterificação.

4.2.2.2.2- Reação de Transesterificação

Em um reator encamisado adicionou-se o catalisador (1%, m/m) juntamente com o óleo de soja (LIZA, tipo 1, lote 02C) e metanol na proporção molar de 1:6. A reação foi mantida em agitação constante por 8 h a 60°C em sistema de refluxo.

Após a reação, a mistura reacional foi filtrada, lavada com uma solução saturada de NaCl 3x10 mL. Adicionou-se posteriormente um agente secante (sulfato de magnésio anidro) e filtrou-se com papel de filtro.

A amostra foi armazenada em vidro âmbar, para análises posteriores.

Informações adicionais:

Foram feitos testes em branco, sem catalisador e também empregando os suportes (CCA e SiP) puros.

O catalisador com maior conversão foi usado, nas mesmas condições acima, para a transesterificação do óleo de soja refinado e na esterificação do ácido oléico via rota etílica.

4.2.2.3- Caracterização da fase orgânica

4.2.2.3.1- Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN-¹H)*

*Realizado para o óleo de soja e produtos da transesterificação

As amostras foram analisadas por RMN-¹H, no aparelho da marca Jeol, a 400 MHz, em solventes deuterados, utilizando TMS (tetrametilsilano) como referência interna. O solvente usado para análise foi o clorofórmio deuterado (CDCl₃) e os picos de ¹H integrados.

4.2.2.3.2- Índice de acidez*

*Realizado para o ácido oléico e produtos da esterificação

Foi usado o método Cd 3a-63 da AOCS (1998) para determinar o grau de acidez em óleos vegetais refinados.

Dissolveram-se 10 g da amostra de óleo em 125 mL da mistura de solventes éter (Proquímios)/etanol 1:1. Adicionaram-se algumas gotas de fenolftaleína e titulou-se a solução com hidróxido de potássio 0,1 mol/L, sob agitação magnética constante. O ponto final da titulação correspondeu ao aparecimento de uma coloração levemente rosa, que persistiu por 30 segundos. O mesmo procedimento foi adotado para a amostra do branco, sob mesmas condições.

A conversão foi calculada de acordo com a fórmula abaixo:

$$Conversão = \frac{a_{\text{ácido_oleico}} - a_{\text{amostra}}}{a_{\text{ácido_oleico}}} \times 100 \quad (12)$$

Sendo “a” o índice de acidez previamente calculado.

4.2.2.3.3- Determinação de cálcio lixiviado para a amostra

Pipetaram-se 25 mL de etanol e 1 mL da amostra e transferiu-se para um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 1 mL de tampão pH 10 contendo $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ e agitou-se. Posteriormente, adicionou-se uma pequena quantidade de indicador eriocromo T e agitou-se para a efetiva dissolução do mesmo. Titulou-se lentamente com solução de EDTA 1.10^{-6} M.

4.2.2.3.4- Determinação de estanho lixiviado para a amostra

Adicionaram-se 5 gotas de solução de amido 1% a 10 mL de uma mistura de éter/etanol 1:1 contendo 1g da amostra de biodiesel, além da adição de 0,5 mL de HCl concentrado e titulou-se com solução padrão de I_2 1.10^{-6} N até ficar fracamente azul. (1 mL desta solução indica $5,935. 10^{-2}$ mg de Sn) (Morita, 2007)

O estanho foi determinado pela titulação com I_2 de acordo com a reação:



4.3- Parte III

Nesta parte está descrito todo o pré-tratamento do óleo de fritura, além do procedimento experimental usado na caracterização do óleo residual de fritura e o teste catalítico que foi posteriormente feito como descrito em 4.2.2.2.

Inicialmente, coletou-se óleo residual usado em fritura de três pontos comerciais: cantina do Instituto Federal de Ensino Superior do Espírito Santo (Ifes), restaurante da grande Vitória (Copa 90) e residência.

- Pré-tratamento do óleo de fritura

O óleo de fritura ficou em repouso por 30 minutos em sulfato de magnésio anidro, para a remoção de água, resíduo do processo de fritura. Posteriormente, foi filtrado para eliminação de sólidos em suspensão.

4.3.1- Caracterização do óleo de fritura

4.3.1.1- Índice de saponificação

Foi usado o método TI 1a-64 da AOCS (1998) para determinação de índice de saponificação em óleos refinados.

A 10 g de óleo foram adicionado 50 mL de uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,5 mol/L. Aqueceu-se a mistura a 70°C em banho-maria, sob refluxo e agitação magnética constante, até a completa saponificação da amostra. Após 2 h, o sistema foi resfriado e titulou-se a mistura com uma solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, usando fenolftaleína como indicador. O ponto final da titulação corresponde ao desaparecimento da coloração rosa. O mesmo procedimento foi adotado para uma amostra em branco, sob as mesmas condições.

4.3.1.2- Teste de Kreis

Em tubo de ensaio, colocaram-se 1,0 mL da amostra e adicionaram-se 5 mL de HCl concentrado. A seguir, adicionaram-se 0,5 mL da solução de floroglucina (Neon) e agitou-se vigorosamente por alguns segundos. A intensidade da cor desenvolvida é proporcional à rancidez da amostra.

4.3.2- Avaliação Catalítica

4.3.2.1- Reação de transesterificação

A reação foi realizada nas mesmas condições descritas no item 4.2.2.2.2, porém usou-se o óleo residual de fritura com maior grau de degradação via rota metílica e etílica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- Parte I

5.1.1- MCM-41 e MgO impregnados com sais básicos

Inicialmente, foi proposto um estudo relacionado ao caráter básico dos catalisadores, pois segundo a literatura são mais efetivos na reação de transesterificação. Desta forma, optou-se pelo óxido de magnésio, pela sua basicidade. Em contrapartida, escolheu-se também o MCM-41, para verificar o efeito de materiais catalíticos possuidores de elevadas medidas de área específica, além do efeito causado pela introdução de compostos básicos sobre a sua superfície. As áreas específicas obtidas para os catalisadores MgO e MCM-41 foram de 167 e 922 m²/g, respectivamente, porém verificou-se, depois da reação de transesterificação, que a conversão obtida para todos os catalisadores foi quase nula, ou seja, bem próxima de zero. O óxido de magnésio foi escolhido para estudo, pois, de acordo com Soares *et al.* (2006), obteve-se conversão de 25% na transesterificação. Porém, cabe ressaltar que as condições empregadas foram mais severas, sendo a relação álcool e óleo de 15:1 e 5% (m/m) de catalisador, o que já inviabiliza economicamente a reação quando se considera a escala industrial. Um dos objetivos deste trabalho é que, além de obter um catalisador heterogêneo que seja efetivo para reação, que o custo reacional seja relativamente baixo, pelas condições empregadas, assim como o catalisador. Já no caso do MCM-41, Carmo *et al.* (2008) verificaram que a menor relação Al/Si apresentava a maior conversão na esterificação do ácido palmítico, obtendo-se cerca de 80%, com relação Si/Al= 8. Porém, as reações foram conduzidas em um reator tipo PAAR 4560, usando 0,6% de catalisador e relação molar de álcool e ácido palmítico de 60:1, com agitação de 500 rpm por 2 h a 130°C. Cabe esclarecer que o MCM-41 aqui estudado não apresenta em sua estrutura alumínio, somente sílica, logo a sua acidez é menor.

A caracterização do biodiesel a partir dos óleos tratados com os catalisadores supracitados foi feita por análise do espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-¹H). Por meio dessa técnica torna-se possível a análise qualitativa e quantitativa dos ésteres metílicos produzidos.

5.1.2- Óxidos impregnados com NH_4CO_3

Posteriormente, partiu-se para o estudo de outros catalisadores que fossem efetivos nas condições estudadas neste trabalho. Escolheu-se, então, a metodologia adotada por Huaping *et al.* (2006) no preparo de catalisadores super básicos, na qual foi estudado o CaO impregnado com carbonato de amônio e posteriormente calcinado a 900°C . O mesmo procedimento foi efetuado para outros óxidos, mesmo não sendo básicos, a fim de verificar o efeito da impregnação do carbonato de amônio, porém a temperatura de calcinação empregada foi de 500°C . Estes outros óxidos escolhidos, além do CaO, foram: MgO, CeO_2 , ZnO, Al_2O_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 , SiO_2 e MCM-41. O comportamento observado na transesterificação do óleo de soja via rota metálica consta na tabela 11.

No caso das amostras transesterificadas com CaO sem impregnação, obteve-se uma conversão de 20%.

Tabela 11: Resultado de conversão na transesterificação do óleo de soja a biodiesel, via rota metálica, usando os catalisadores impregnados com carbonato de amônio.

Catalisadores	Conversão (%)
CaO	61
ZnO	0,3
CeO_2	0,8
La_2O_3	2
MCM-41	17
SiO_2	0,5
MgO	2

De acordo com a tabela 11, verifica-se que o CaO ainda se apresenta mais efetivo que os outros catalisadores em questão. Cabe agregar que as condições usadas nesta parte do trabalho foram as escolhidas como ótimas de acordo com Huaping *et al.* (2006), porém a temperatura de calcinação do catalisador foi abaixo da estudada pelo autor. Neste estudo, verificou-se que a área específica pouco influenciava na conversão da reação, o que realmente influenciou foi a temperatura de calcinação. Sabendo que 900°C foi a temperatura de calcinação na qual o catalisador apresentou maior conversão, pois tanto a água quanto o CO_2 adsorvidos na superfície do catalisador foram eliminados, ao mesmo tempo que o Ca^{+2} e O^{-2} devem estar no estado de coordenação adequado. Além

disso, alguns defeitos favorecem a formação do metóxido de cálcio, composto intermediário da reação. No caso aqui estudado, no qual a temperatura de calcinação foi abaixo de 900°C, o catalisador teve a sua atividade catalítica prejudicada, devido ao excesso de carbonato ainda presente. Desta forma, devido à formação de CaCO_3 , grande parte deste carbonato pode não ter se decomposto, o que diminuiu a atividade catalítica do catalisador.

Já nos outros óxidos, não houve uma alta conversão, o que provavelmente deve-se à formação de carbonato não decomposto, que diminuiu relativamente a atividade catalítica. No caso do MgO , como foi visto anteriormente, tal óxido não se apresentou tão efetivo nas condições aqui empregadas.

No caso do MCM-41, verificou-se um comportamento bem diferente, visto que com esta impregnação houve um aumento significativo de sua capacidade de conversão, o que provavelmente se deve à decomposição do carbonato de amônio nos poros do material, e troca iônica pelos prótons existentes do NH_4^+ , que, ao se decompor na calcinação, gera íons H^+ , aumentando a acidez do catalisador.

Logo, depois de todos estes estudos, verificou-se que as condições reacionais foram muito importantes para a obtenção do biodiesel. Além disso, verificou-se que o CaO foi o único catalisador que apresentou uma conversão efetivamente mais elevada, quando comparado aos outros. Observou-se na literatura um grande interesse no estudo deste óxido como catalisador heterogêneo na transesterificação, além de ser economicamente viável e pouco solúvel. Desta forma, o CaO foi usado na segunda parte do trabalho. Cabe ressaltar que um estudo mais detalhado dos outros catalisadores não foi efetuado, em virtude da baixa atividade catalítica obtida em todos os outros casos.

Os outros catalisadores estudados encontram-se no anexo I e no anexo II encontram-se os cálculos para a determinação da massa de óleo e álcool para a reação de transesterificação.

5.2- Parte II

5.2.1- Estudo da composição química da CCA

Nesta parte do trabalho foi usado como suporte do CaO a sílica proveniente da casca de arroz. Este catalisador foi usado como catalisador básico. Como catalisador ácido foi empregado o SnO_2 , também impregnado na cinza da casca de arroz.

A casca de arroz tem diferentes substâncias em sua composição, de acordo com a região de plantio, devido aos minerais presentes no solo, região, clima e pesticidas empregados. Então, uma análise preliminar de sua composição química é necessária. Na tabela 12, podemos verificar os elementos presentes e sua porcentagem em massa, tanto nas cinzas da casca de arroz (CCA) sem lixívia ácida, como na CCA lixiviada, pelos resultados de fluorescência de raios-X.

Tabela 12: Composição química das cinzas da casca de arroz.

Porcentagem em massa (%)		
Óxidos	Amostra de CCA	Amostra de CCA lixiviada (CCALX)
SiO ₂	96,39	98,78
Al ₂ O ₃	0,09	
Fe ₂ O ₃	0,07	0,05
CaO	0,84	0,40
MgO	0,01	
K ₂ O	2,44	0,77
Na ₂ O	0,001	
MnO	0,14	
TiO ₂	0,01	
P ₂ O ₅	0,71	

De acordo com a tabela acima, percebe-se que existe uma certa quantidade de álcalis na CCA, ou seja, óxido de sódio, óxido de potássio entre outros. Desta forma, foi necessário um pré-tratamento do material para a remoção destes compostos com ácido clorídrico 20% (v/v), visto que, de acordo com Della *et al.* (2006), este foi o ácido que depois do tratamento fez com que a sílica apresentasse a maior área específica, porém em seu trabalho foi usado HCl (10% v/v), além de Liou *et al.* (1997) que verificaram uma redução das impurezas em 84%, usando HCl 3M. Percebeu-se que, após a lixívia ácida, parte dos óxidos alcalinos tiveram seu teor reduzido e outros não mais apareceram na composição da CCA lixiviada (CCALX). O óxido de potássio ainda existe na amostra, assim como uma pequena parte de CaO. Os elementos alcalinos e alcalino-terrosos, presentes em ambos os resíduos, são responsáveis pela formação de silicatos durante a calcinação, comprometendo a pureza da sílica. Desta forma, o ataque ácido solubiliza

estes elementos, que posteriormente são removidos por lavagem, além da retirada do excesso do ácido clorídrico usado na lixiviação.

Na figura 21, pode-se verificar o aspecto da casca de arroz antes e depois da lixiviação com HCl (20% v/v). Percebe-se, de acordo com a figura 21a, que a casca de arroz apresenta partículas grandes de coloração amarelo palha. Já a amostra lixiviada apresenta coloração preta, provavelmente devido ao ataque do ácido clorídrico, que lixiviou os álcalis, e ao tempo de fervura, que decompôs parte da matéria orgânica existente na casca de arroz (celulose, hemicelulose e lignina).

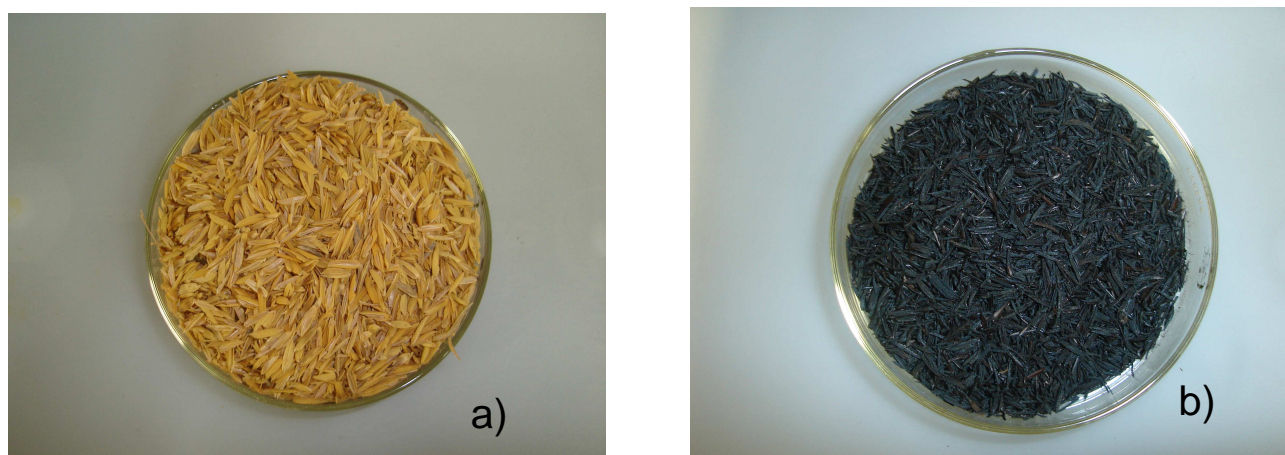


Figura 21: casca de arroz a) sem lixiviação b) depois da lixiviação.

5.2.2- Análise térmica da CA

A queima da casca de arroz segue o esquema reacional:

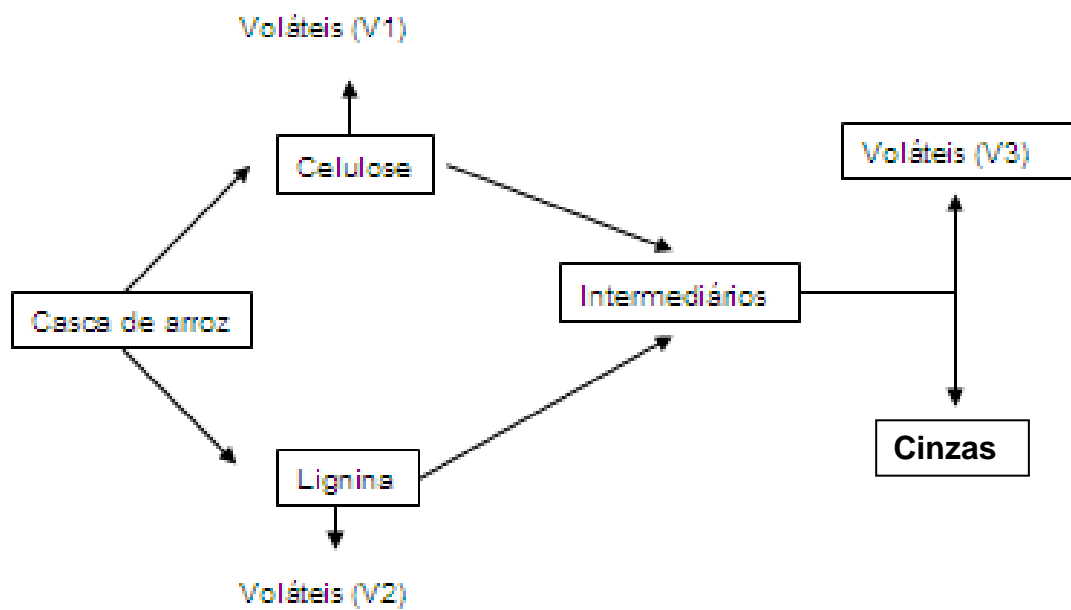


Figura 22: Esquema da decomposição da casca de arroz (Liou *et al.*, 1997).

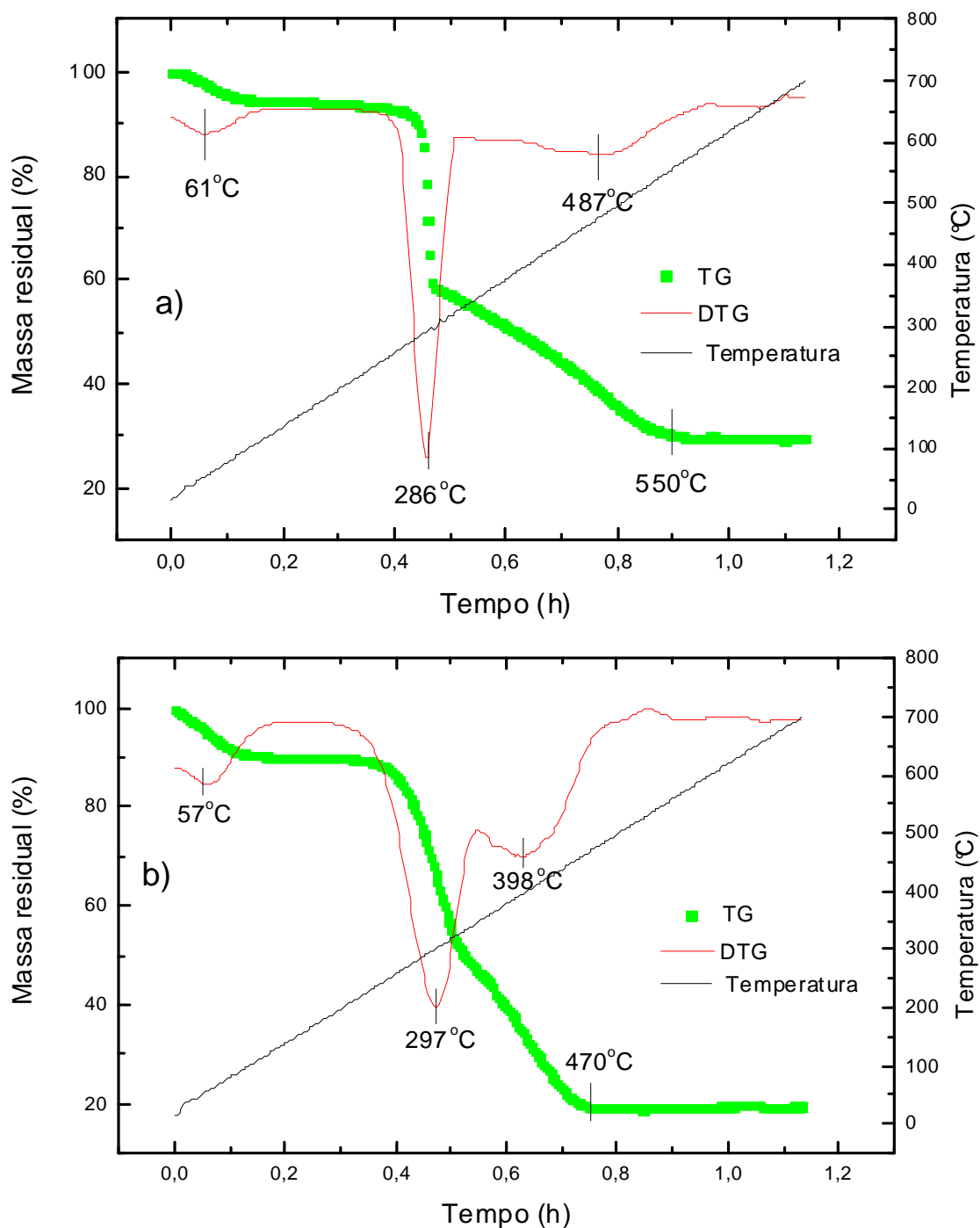


Figura 23: Análise termogravimétrica da casca de arroz a) sem lixívia ácida- CA e b) com lixívia ácida- CALX, em ar comprimido.

Posteriormente, foi verificado por análise térmica o efeito da temperatura no tratamento da casca de arroz e obtenção somente das cinzas. De acordo com a figura 23a, pode se verificar a melhor temperatura de trabalho.

Na figura 23, referente aos termogramas, verifica-se nas amostras de casca de arroz com lixívia e sem lixívia apresentaram um comportamento semelhante, pois inicialmente, até 100°C, tem-se a primeira perda de massa, em torno de 8,5% para a CA e

5,5% para a CALX, devido à perda de água fisissorvida presente na superfície das amostras. Posteriormente, de acordo com a DTG, verificam-se dois picos, um devido à decomposição dos produtos voláteis, que ocorre até 350°C em ambos os casos, e, posteriormente, um outro pico referente à degradação do restante da matéria orgânica, que, de acordo com Mansaray & Ghaly (1999), deve-se à decomposição da hemicelulose e celulose a baixas temperaturas e, logo após, a queima da lignina em temperaturas mais elevadas.

Percebe-se ainda que, na amostra CALX, a segunda perda de massa pela DTG da oxidação da matriz carbonosa, foi menor que na amostra CA, provavelmente deve-se ao ataque da amostra com HCl que aumentou tanto a AE como o volume de poros, distinguindo bem as etapas de degradação da matriz carbonosa. Além disso, verifica-se também, uma temperatura de oxidação final da matéria orgânica em uma temperatura menor para a amostra CA (470°C). Para a amostra de CALX percebe-se que o final da queima da matéria orgânica ocorre em 550°C, possivelmente por haver uma queima mais lenta em virtude do aumento de volume de poros. Em relação à quantidade de sílica existente na casca de arroz, obteve-se aproximadamente 20%, que é o encontrado normalmente na casca de arroz de outras regiões.

Através do termograma da casca de arroz foi possível verificar que em aproximadamente 470°C ocorre a estabilização de massa.

5.2.3- Análise textural

Depois do tratamento prévio por lixiviação, testou-se as temperaturas de calcinação acima de 470° C, pois, de acordo com as análises térmicas, foi nesta temperatura que ocorreu a queima da matéria orgânica na CA. Então, optou-se por estudar o comportamento da CA e CALX nas temperaturas de calcinação de 500, 600 e 700°C por 3 h. Os resultados de área específica e volume de poros obtidos para as amostras lixiviadas com HCl e sem lixiviação podem ser observados na tabela 13.

Tabela 13: Estudo da área específica de acordo com a temperatura de calcinação da casca de arroz.

Temperatura de calcinação (°C)	Área Específica (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)
500	134	0,25
600	78	0,22
700	15	0,14
500LX	256	0,37
600LX	214	0,32
700LX	207	0,32

Desta forma, percebe-se que as amostras lixiviadas apresentaram maior área específica e volume de poros, o que está de acordo com a literatura (Della *et al.*, 2006). Então, optou-se pela temperatura de 500°C para tratamento de todas as amostras para o preparo dos catalisadores. Os catalisadores foram preparados pela impregnação de Sn e Ca, nas proporções de 10, 15 e 20%. Para efeitos de comparação, usou-se a sílica comercial (Degussa) como suporte, impregnado e tratado da mesma forma que a casca de arroz. A área específica da sílica Degussa, aqui chamada de sílica padrão (SiP), foi de 140 m²/g, valor que permaneceu inalterado depois de calcinada a 500°C por 3h.

Pelo tipo das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (figuras 24 e 25) das cinzas da casca de arroz (CCA), podemos verificar a influência da temperatura de calcinação nas amostras com lixívia e sem lixívia ácida. O estudo do fenômeno de adsorção tem o objetivo de obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido. O formato da isoterma é função do tipo de porosidade existente no material. Percebe-se que, no caso das CCA e CCALX, o tipo de isoterma é o mesmo, sendo do tipo IV de acordo com a IUPAC (Adam & Ahmed, 2008; Schettino *et al.* 2007; Liou, 2004). Porém, verifica-se, principalmente no caso das amostras não lixiviadas, que em 700°C ocorre uma diminuição da histerese e maior inflexão da curva, ou seja, maiores volumes de nitrogênio adsorvido em um pequeno aumento de P/Po. Este tipo de isoterma, tipo IV, indica presença de microporos associados a mesoporos. O tipo de histerese que mais se aproxima deste comportamento é a do tipo H3, que, de acordo com a IUPAC, é encontrada em materiais cujos poros apresentam formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas, visto que a existência de histerese no material está associada à existência de mesoporos. A diminuição da histerese no caso da CCA calcinada a altas temperaturas ocorre devido ao aumento da temperatura de calcinação e o efeito da presença do íon K⁺,

pois a presença de sódio e potássio interferem negativamente na área específica do material (Della *et al.*, 2006)

No caso da sílica (figura 26), verifica-se uma isoterma semelhante à da CCA calcinada a altas temperaturas, o que provavelmente se deve à sua forma de preparo industrial.

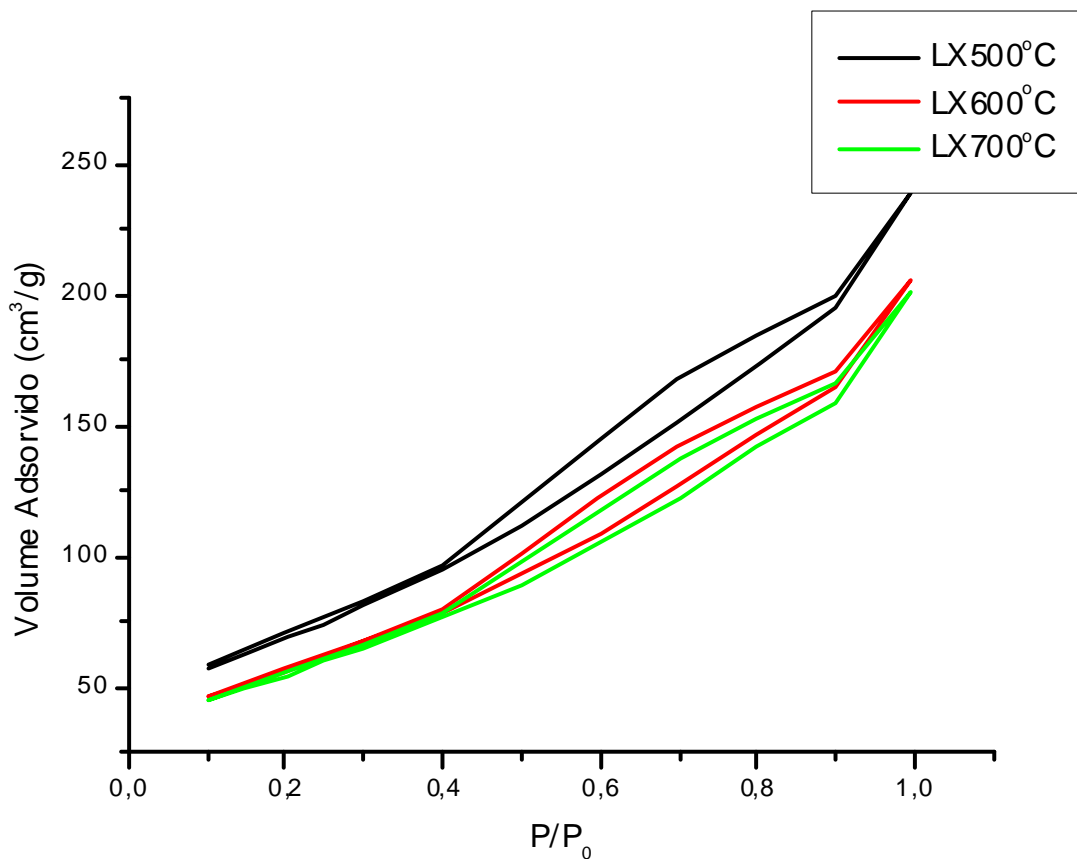


Figura 24: Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das cinzas da casca de arroz, após a lixívia ácida e calcinação nas temperaturas de 500, 600 e 700°C.

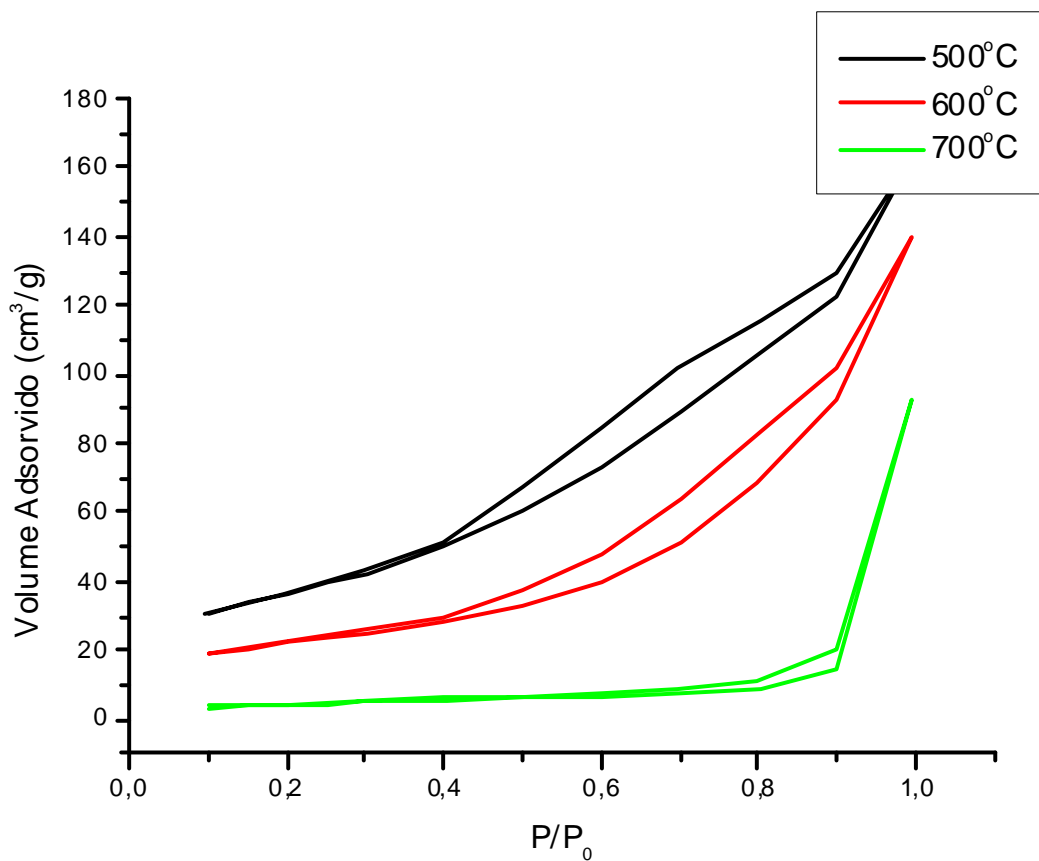


Figura 25: Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das amostras de cinzas da casca de arroz não lixiviadas, calcinadas nas temperaturas de 500, 600 e 700°C .

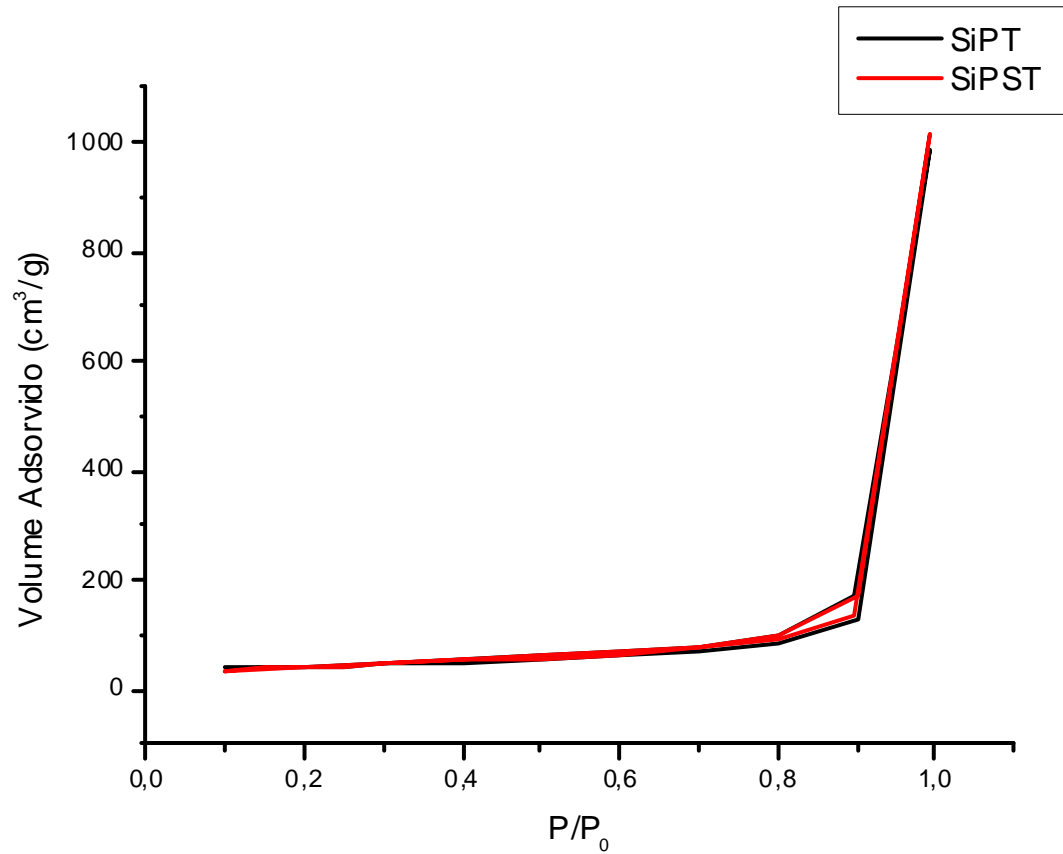


Figura 26: Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das amostras de SiP.

Posteriormente, impregnaram-se as amostras com Ca e Sn e verificaram-se as áreas específicas e volume de poros, conforme a tabela 14.

Tabela 14: Área específica BET e volume de poros dos catalisadores à base de sílica e cinzas de casca de arroz.

Amostras	Área específica (m²/g)	Volume de poros (cm³/g)
SiP	140	1,56
SIPT	140	1,58
SiSn10	130	1,31
SiSn15	118	1,19
SiSn20	117	1,20
SiCa10	84	1,14
SiCa15	77	1,10
SiCa20	29	0,16
CCA	135	0,25
CCALX	256	0,37
CCALXT	213	0,34
CCASn10	175	0,26
CCASn15	159	0,25
CCASn20	161	0,13
CCACa10	49	0,20
CCACa15	34	0,17
CCACa20	29	0,16

Sendo SiP sílica Degussa calcinada a 500°C por 3h, e SiPT sílica Degussa tratada a 500°C por 3 h e posterior tratamento a 2 h, assim como as amostras e casca de arroz. CCA é casca de arroz calcinada a 500°C por 3 h sem lixiviar, CCALX é com lixiviação e CCALXT é tratada por mais 2h na mufla, assim como os catalisadores após a impregnação.

Verificou-se que, com a impregnação, o material apresentou um decréscimo em sua área específica, em virtude da formação sobre a superfície do catalisador de um material com baixa área específica, que é o caso dos óxidos ou silicatos. No caso tanto da sílica SiP, como na CCALXT (cinzas da casca de arroz lixiviada e calcinada por mais 2 h), o material apresentou pequeno decréscimo de área quando impregnado com o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Para a SiP, verificou-se o decréscimo de até 16% de área específica e, na CCALXT, de 24%. Já no caso do material impregnado com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, houve um decréscimo maior que no caso da SiP, chegando a aproximadamente 79% e, na CCALX, a 86,4%. Este decréscimo de área específica possivelmente deve-se à formação de silicato de cálcio a baixas temperaturas.

As características texturais dos suportes foram avaliadas em relação às isotermas de adsorção e dessorção de N_2 . Percebeu-se uma drástica redução da área específica e volume de poros depois da incorporação dos sais metálicos. Entretanto, pela redução do volume de poros, percebe-se no caso da CCALX impregnada com nitrato de cálcio, isto provavelmente pode ser explicado pelo bloqueio parcial dos poros da rede pela presença de silicato de cálcio.

Pelas curvas de distribuição de poros (figura 27 e 28), verifica-se que, tanto no caso da sílica como na CCA, o perfil obtido pelas curvas não se altera com a impregnação, porém ocorre um ligeiro decréscimo no volume de nitrogênio dessorvido em ambos os casos, pelas amostras contendo Sn. No caso das amostras contendo cálcio, esta diminuição é mais drástica, como já foi verificado também pela diminuição da área específica. Ainda, percebe-se que no caso da sílica grande parte do diâmetro de poros está distribuído na faixa de microporos, com uma contribuição significativa de mesoporos.

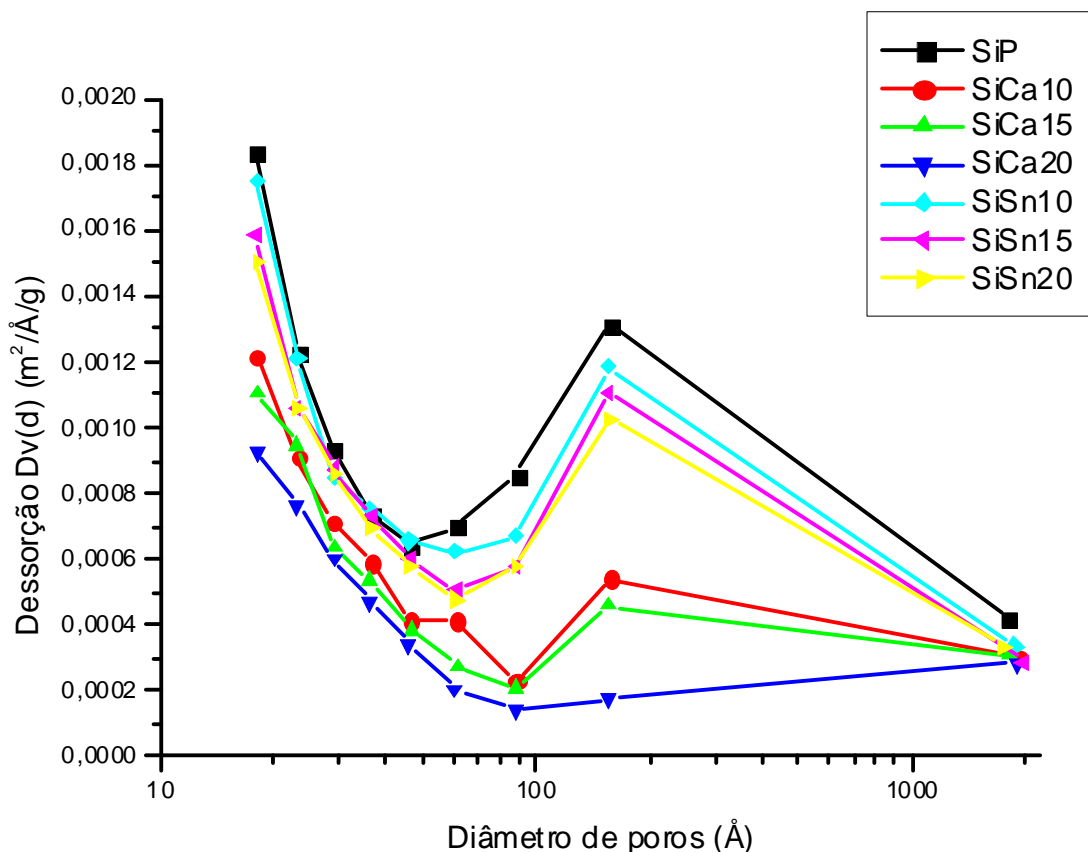


Figura 27: Distribuição do diâmetro de poros para as amostras de SiP depois de impregnadas com Sn e Ca.

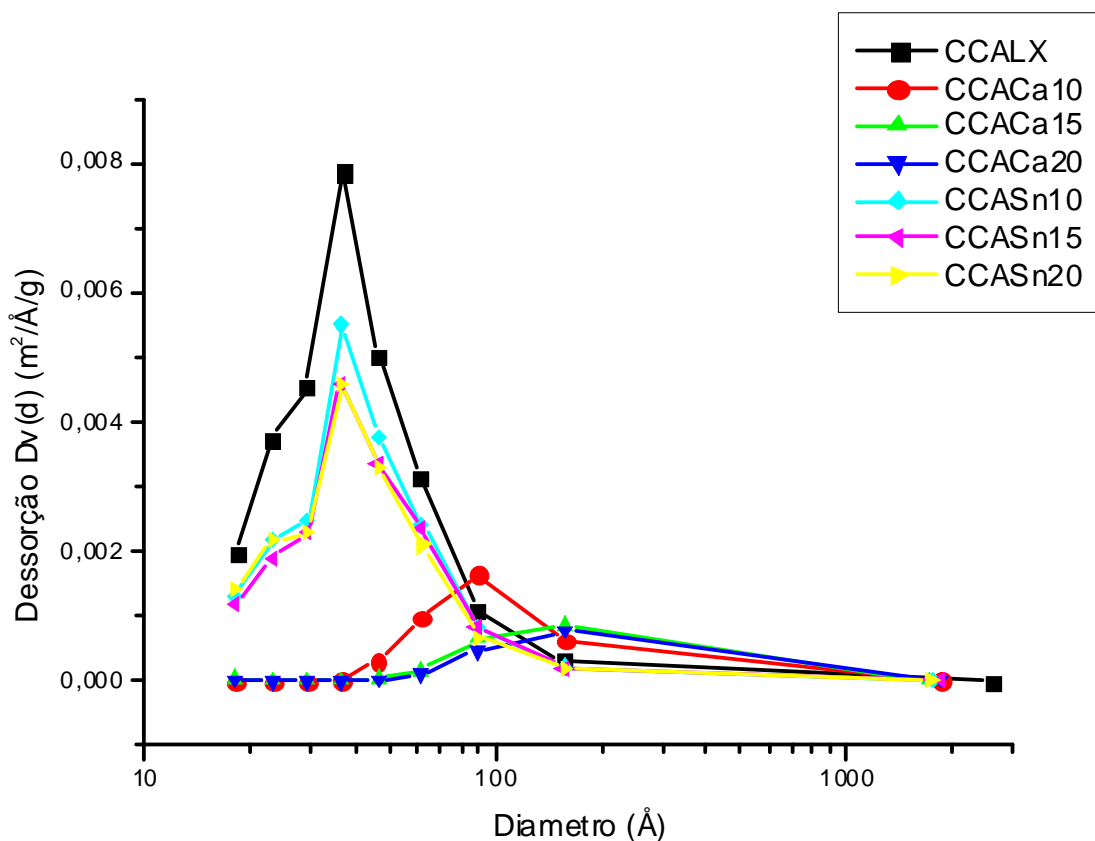


Figura 28: Distribuição do diâmetro de poros para as amostras de CCALX depois de impregnadas.

5.2.4- Composição química do suporte após impregnação

Na tabela 15, observa-se os dados de composição elemental determinada por fluorescência de raios-X para cada amostra, em relação ao metal ativo.

Tabela 15: Porcentagem em massa de Sn e Ca nos catalisadores.

Catalisadores	% de Ca	% de Sn
CCAM10	10,29	2,20
CCAM15	15,20	2,93
CCAM20	20,35	3,79
SiM10	9,40	3,45
SiM15	13,62	1,69
SiM20	17,30	1,80

M representa o metal ativo.

Percebe-se, de acordo com a tabela 15, que a quantidade de estanho impregnada não obedece às proporções empregadas, ou seja, a quantidade é muito abaixo do esperado. Esta diminuição da quantidade de estanho deve-se provavelmente à sublimação de parte do metal ativo em virtude da formação do oxiclreto de estanho (SnOCl) que sublima a temperaturas próximas de 500°C (Nirsha *et al.*, 1986). Já no caso do cálcio, a relação foi obedecida, porém nas amostras de CCALX a quantidade cálcio foi superior, o que se deve à quantidade de cálcio residual já existente na própria amostra, como verificado na tabela 12.

5.2.5- Análise térmica dos catalisadores

Pelas análises termogravimétricas da sílica e CCALX impregnadas com estanho (figura 29), percebe-se uma perda de massa de aproximadamente 20% nas amostras. Na figura 26a verifica-se um pico de DTG, referente à perda de água, além da decomposição do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que foi verificada a temperaturas abaixo de 100°C . O mesmo comportamento foi verificado na CCALX, porém existe uma diferença entre a temperatura de decomposição do SnCl_2 e posterior evaporação da água adsorvida, pois se observa dois picos de DTG. Um estudo termogravimétrico (Nirsha *et al.*, 1986) da decomposição térmica do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mostrou que nas temperaturas entre $28-214^{\circ}\text{C}$ ocorre a desidratação do sal, e que as moléculas de água encontram-se em diferentes tipos de coordenação; uma está coordenada ao cátion e a outra é água de hidratação, que está localizada nas vacâncias da rede cristalina ligada por ligação de hidrogênio a água que esta coordenada ao átomo de estanho. Após a perda das moléculas de água, o SnCl_2 sublima formando o oxiclreto de estanho. No caso da CCALX, a desidratação é visivelmente bem definida de acordo com a DTG, provavelmente pelo tipo de interação do sal com a CCALX, ou pela pequena quantidade de íons presentes que pode ter favorecido este comportamento.

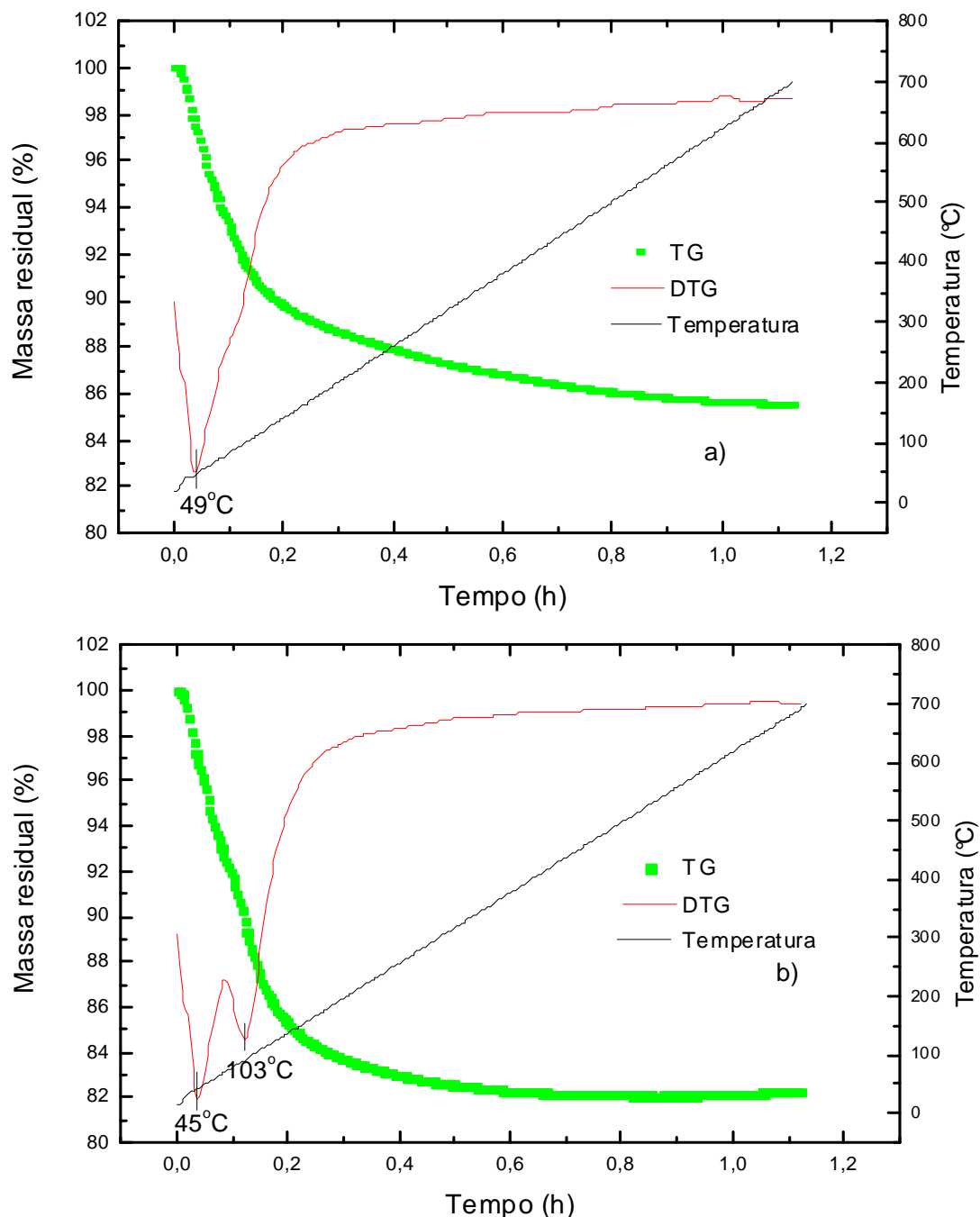
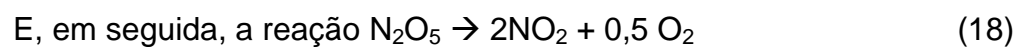
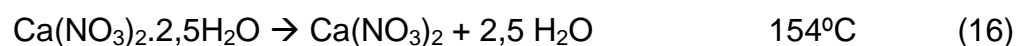
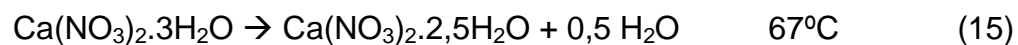


Figura 29: ATG-DTG das amostras impregnadas com Sn a) SiSn20 e b) CCASn20.

Já no caso dos catalisadores impregnados com cálcio (figura 30), não se percebe um comportamento muito diferente. Inicialmente, tem-se a perda de umidade em temperaturas abaixo de 200°C e, posteriormente, acima de 500°C, inicia-se a decomposição do nitrato de cálcio. De acordo com Brockner *et al.* (2007), a decomposição do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de H_2/N_2 ocorre em quatro etapas, que podem ser observadas de acordo com as reações abaixo e respectivas temperaturas:



Desta forma, de acordo com as reações explicitadas acima e com a figura 30, é possível confirmar que a decomposição do $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ só ocorrerá a temperaturas superiores a 500°C , havendo até 500°C somente a perda de moléculas de água de hidratação.

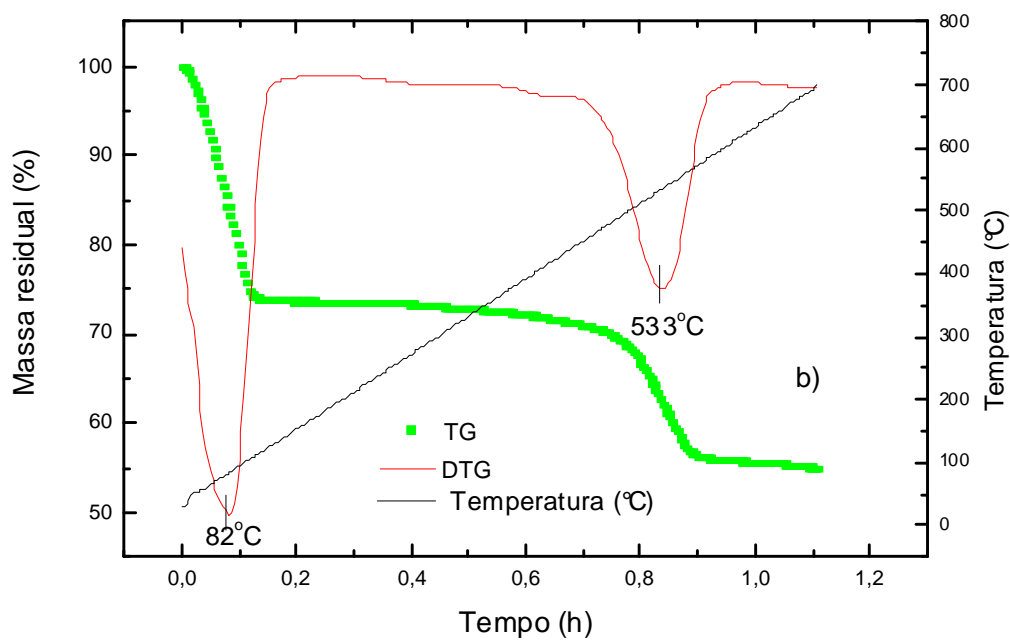
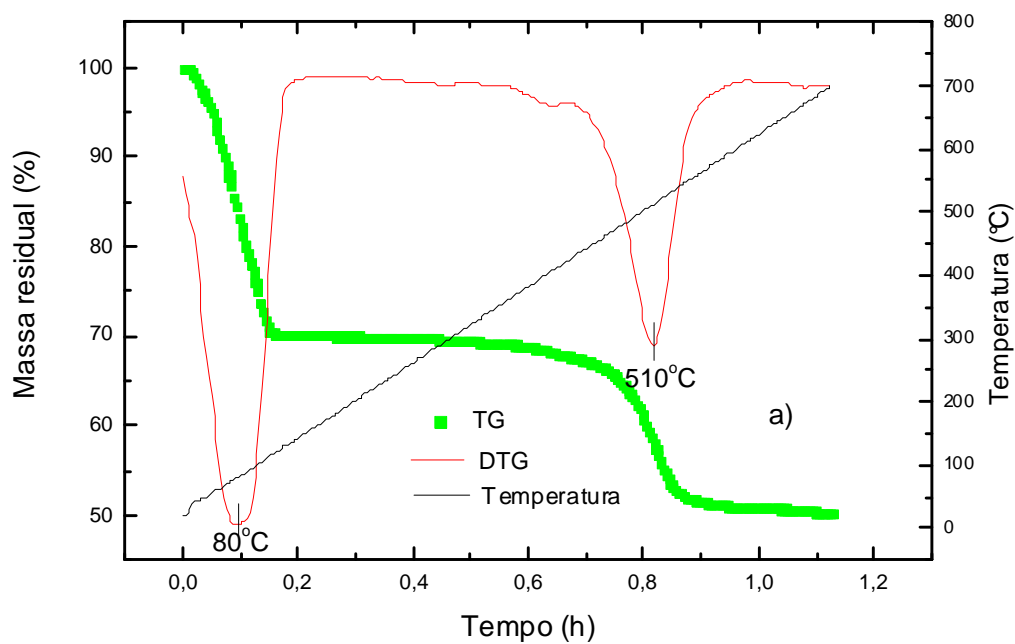


Figura 30: ATG-DTG da amostra impregnada com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a) SiCa_{20} e b) CCACa_{20} .

5.2.6- Difração de raios-X

Pode se verificar, pelos difratogramas de raios-X (figura 31), que nas amostras de CCALX e SiP há uma banda com um máximo em $2\theta \sim 23^\circ$ correspondente ao SiO_2 amorfo (Della *et al.*, 2001). Porém, na SiP verifica-se também a existência de sinais de cristalinidade, provavelmente por se tratar de uma amostra industrializada contendo sílica amorfa e cristalina. Os picos bastante estreitos encontram-se com $2\theta = 33$ e 34° (PCPDFWIN ficha 82-1574).

As amostras impregnadas com cálcio apresentam alguns picos, indicando a presença de fases cristalinas, que são mais pronunciados em SiCa. Quando analisa-se a figura 32, verifica-se picos de SiP (figura 30) em $2\theta = 33$ e 34° , que não está entre os ângulos observados na amostra SiCa, sendo evidenciado $2\theta = 24, 28$ e 33° . Na amostra CCACa observa-se um pico de maior intensidade em $2\theta = 25^\circ$, logo, não houve formação de CaO cristalino em ambas as amostras, visto que não foram observados os picos de maior intensidade desta espécie, que seriam em $2\theta = 32, 37$ e 54° . Cabe ressaltar que a temperatura de calcinação foi abaixo da necessária para a formação de tal óxido, como verificado pela ATG-DTG. Não se pode descartar, entretanto, a possibilidade da formação de pequenas quantidades de CaO altamente disperso, em forte interação com o suporte, que não seriam detectáveis por DRX. De acordo com o arquivo padrão PCPDFWIN, ficha 47-0642, o pico de maior intensidade em $2\theta = 25^\circ$ indica presença de nitrato de cálcio residual. Porém, também é possível a existência de silicatos de cálcio amorfos, o que não foi possível verificar pela difração de raios-X.

Já na figura 33, existem picos característicos de SnO_2 em $2\theta = 26,6, 33,9, 37,9$, e $51,8^\circ$, que estão de acordo com o arquivo padrão PCPDFWIN ficha 88-0287. A presença desta fase é corroborada pelos termogramas das amostras, nos quais se verifica a decomposição total do SnCl_2 , formando posteriormente o SnO_2 .

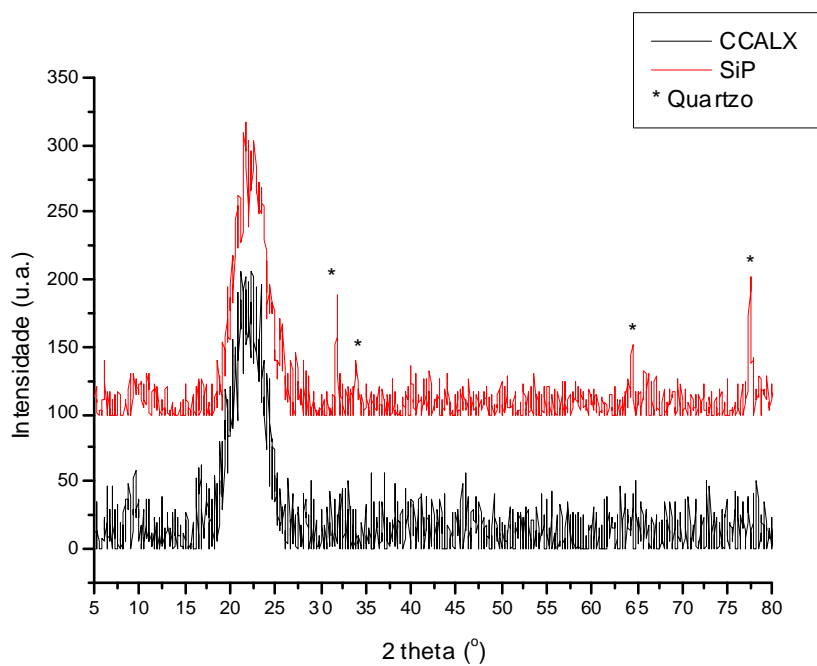


Figura 31: Difratograma de raios-X das amostras SiP e CCALX.

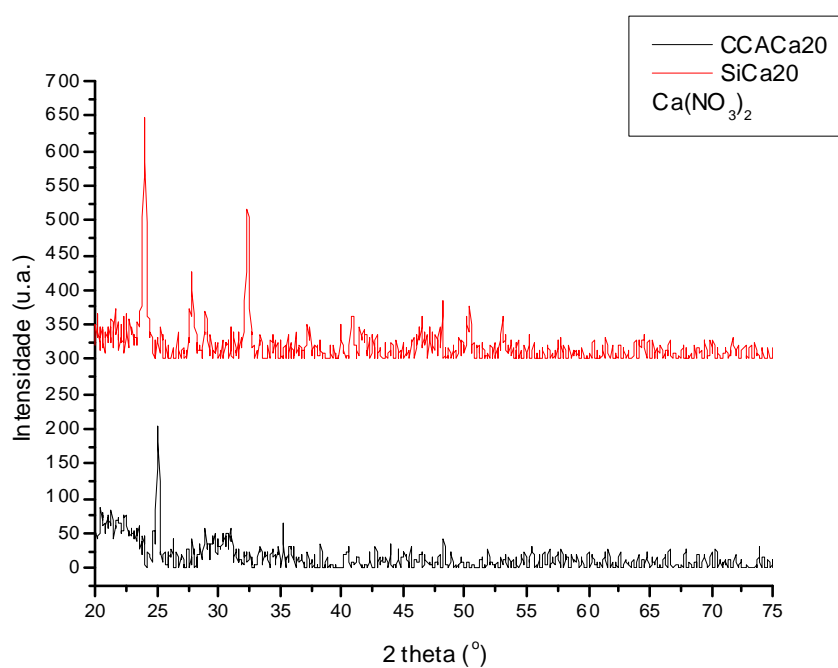


Figura 32: Difratogramas de raios-X das amostras impregnadas com cálcio.

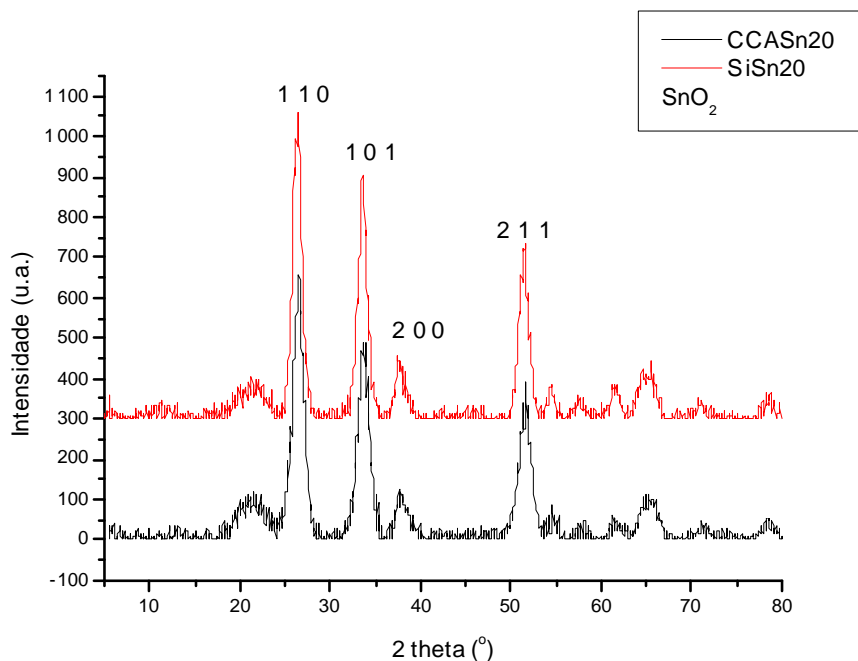


Figura 33: Difractogramas de raios-X das amostras impregnadas com estanho.

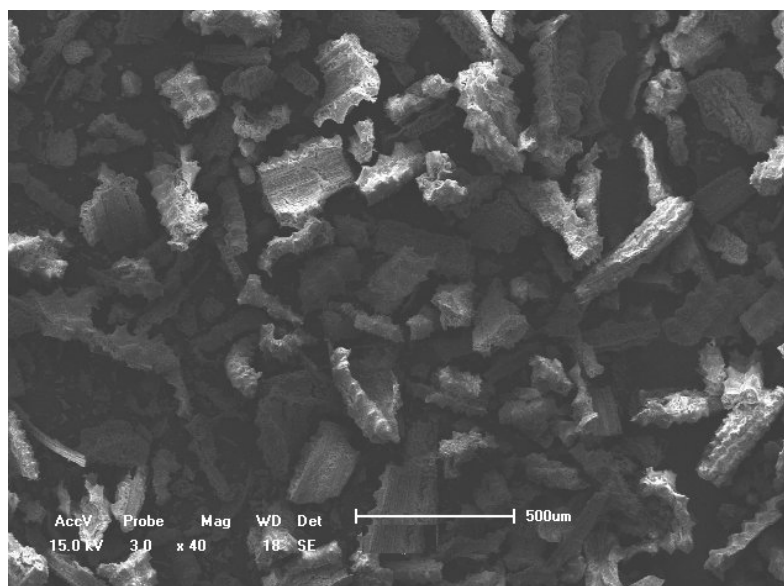
5.2.7- Microscopia eletrônica de varredura

Na figura 34, da sílica obtida a partir da CA sem lixívia ácida, percebe-se partículas com formato alongado e contorcido (Amick, 1982) devido ao processo de queima. É visível também o detalhe da ondulação da epiderme interna, nota-se que a mesma apresenta uma estrutura celular porosa e conhecida como esqueleto da sílica, resultante da remoção de lignina e celulose durante a queima (James & Rao, 1985).

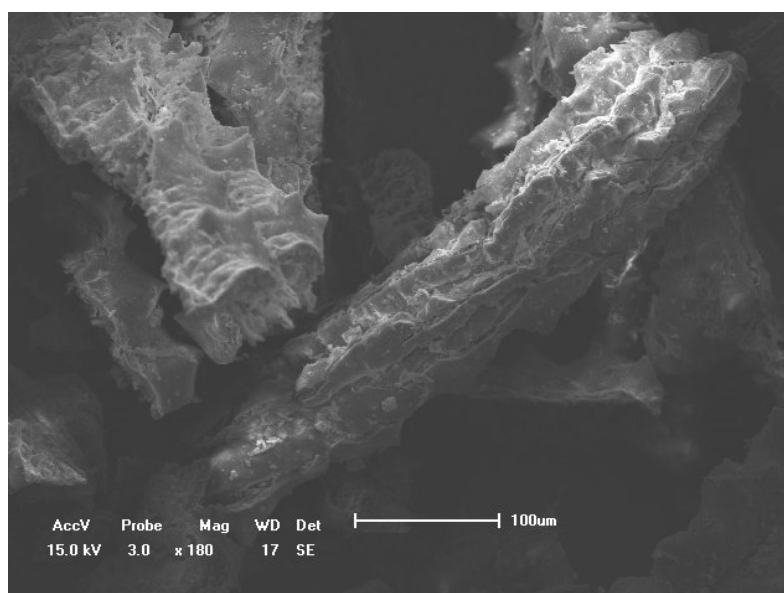
Pelas micrografias, foi possível visualizar também que o tamanho das partículas da sílica obtida a partir da casca de arroz são bem maiores que as da SiP. Isto foi observado na figura 35, na qual, na maior ampliação de 1200 vezes, uma única partícula existe na micrografia, enquanto que, na figura 38, verificam-se várias.

Além disso, verifica-se claramente que as amostras impregnadas com nitrato de cálcio apresentaram sobre as partículas um aspecto de agregados menores formados sobre os maiores, ou seja, devido à presença do cálcio, este comportamento foi evidenciado tanto nas CCALX como na SiP, porém foi mais pronunciado na SiCa. No caso das amostras impregnadas com cloreto de estanho não foram observadas muitas modificações em relação à amostra de SiP.

a)



b)



c)

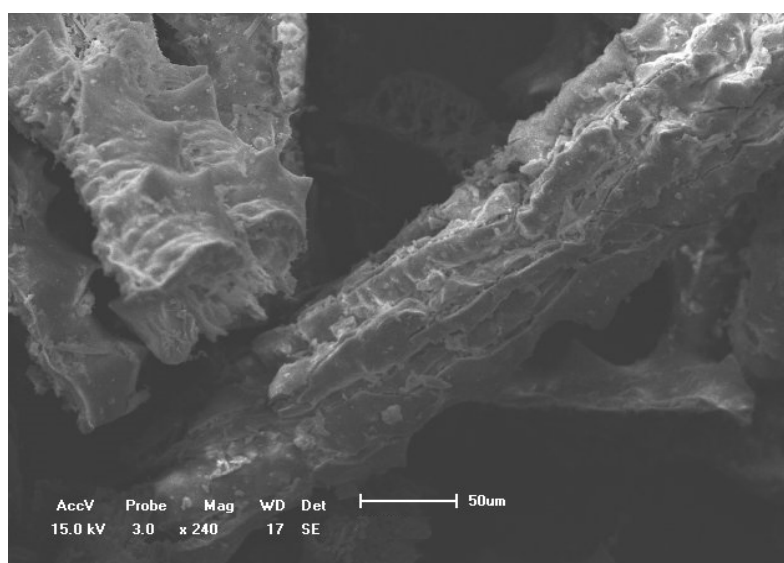


Figura 34: Microscopia eletrônica de varredura da CCA sem tratamento por lixívia ácida com aumento de a) 40, b) 180 e c) 240x.

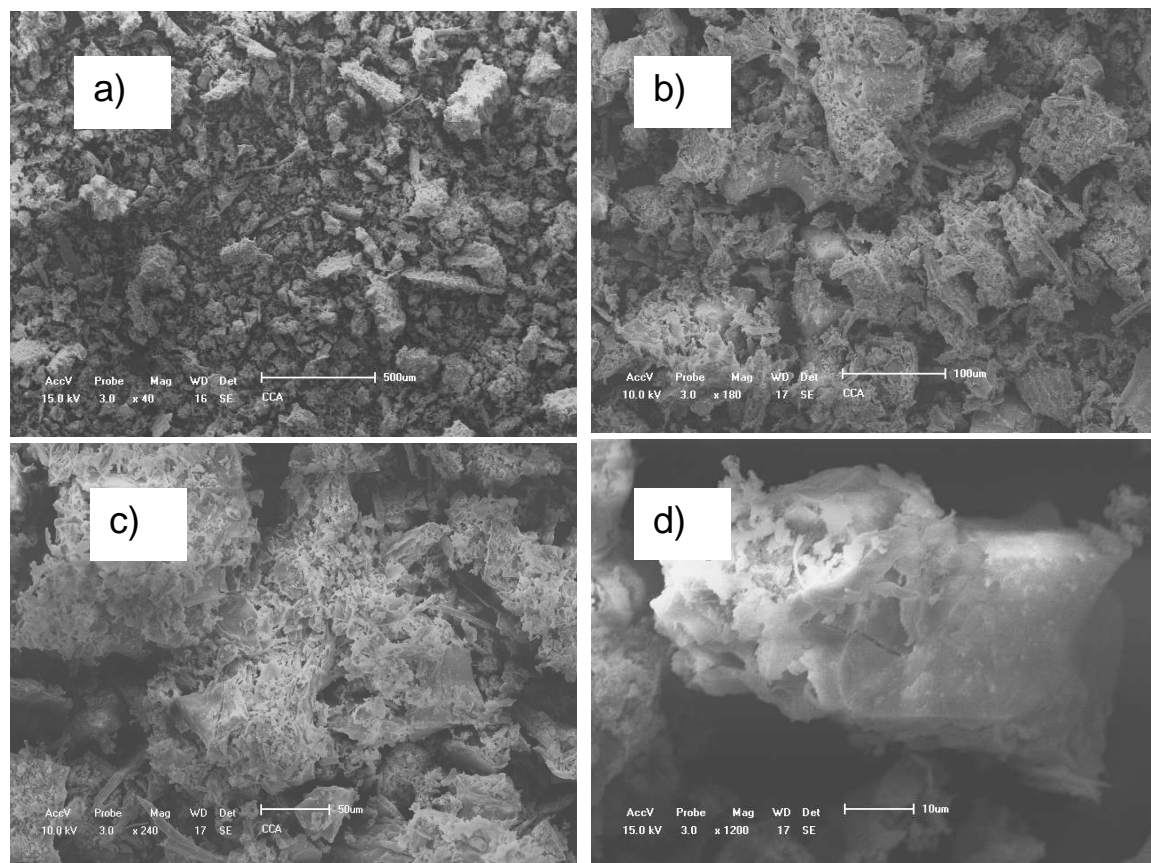


Figura 35: Microscopia eletrônica de varredura da CCA após a lixívia ácida com os aumentos de a) 40, b) 180, c) 240 e d) 1200x.

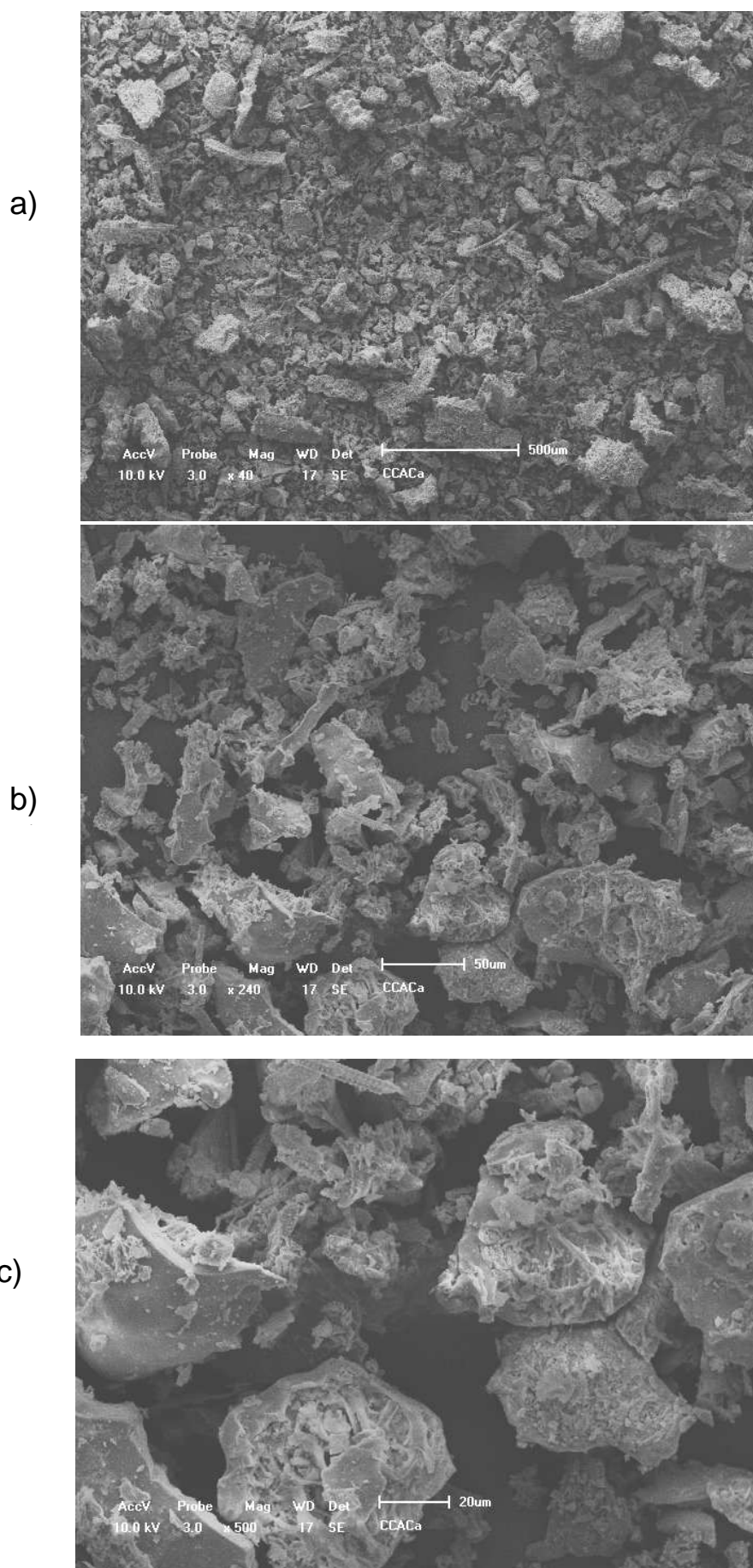
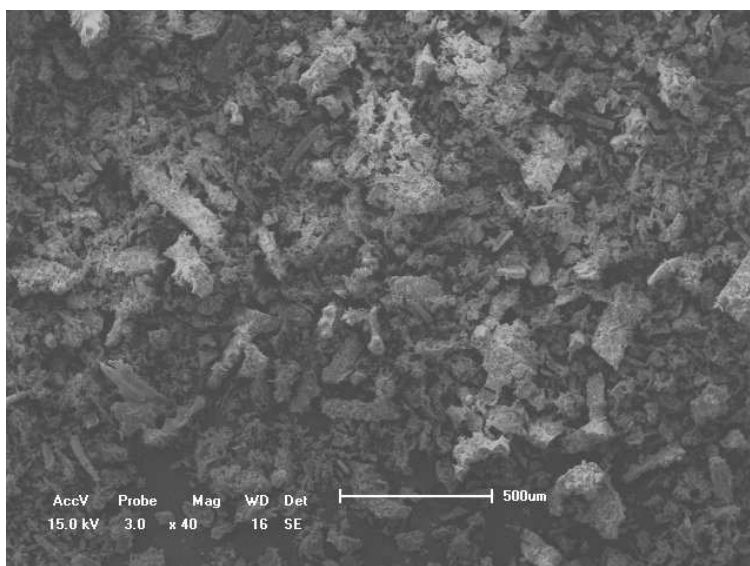
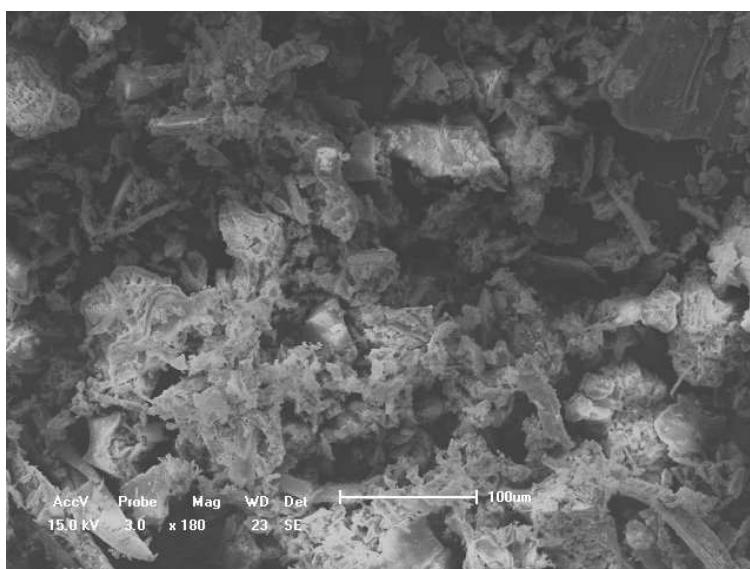


Figura 36: Microscopia eletrônica de varredura da CCaCa₂₀ com aumento de a) 40, b) 240 e c) 500x.

a)



b)



c)

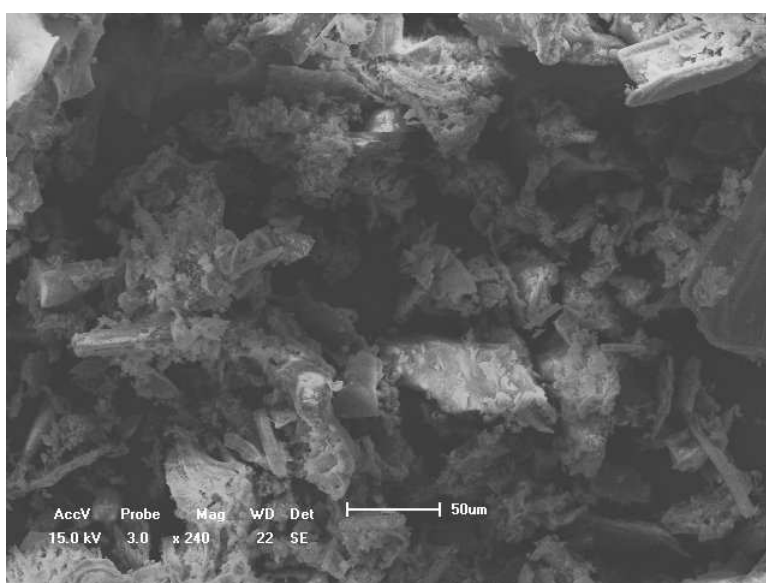


Figura 37: Microscopia eletrônica de varredura da CCASn20 com aumento de a) 40, b) 180 e c) 240x.

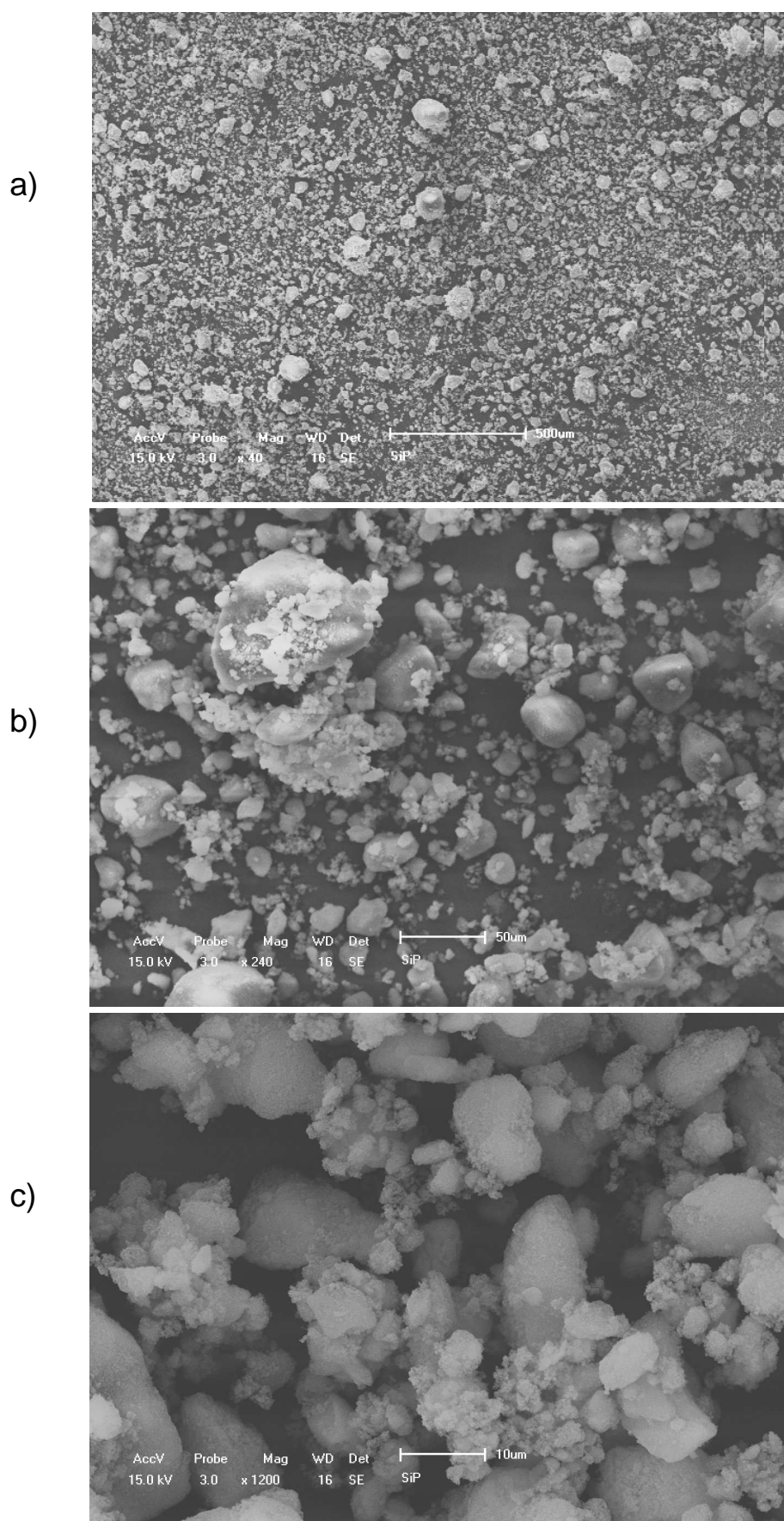


Figura 38: Microscopia eletrônica de varredura da SiP com aumento de a) 40, b) 240 e c) 1200x.

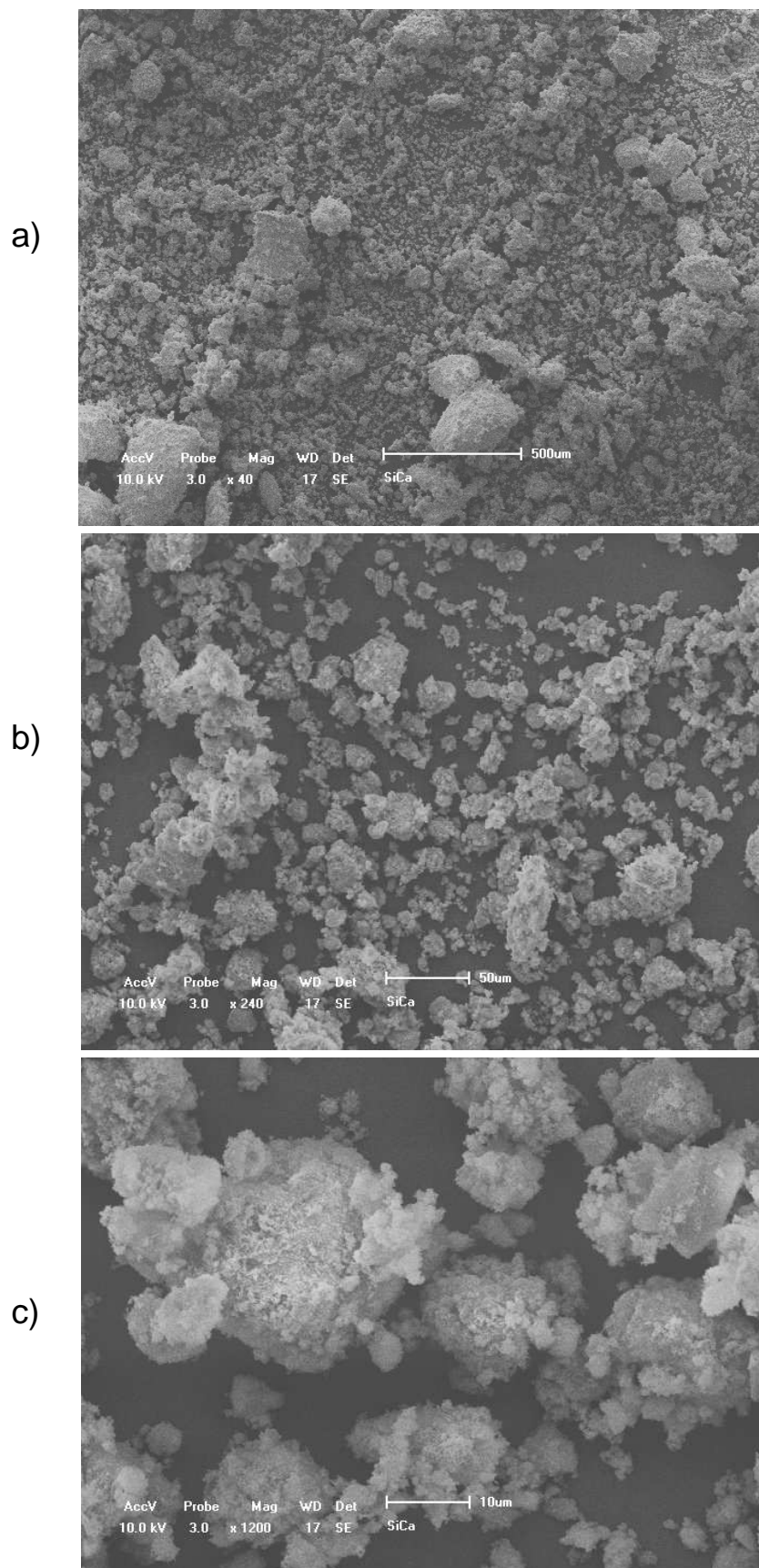


Figura 39: Microscopia eletrônica de varredura da SiCa₂₀ com aumento de a) 40, b) 240 e c) 1200x.

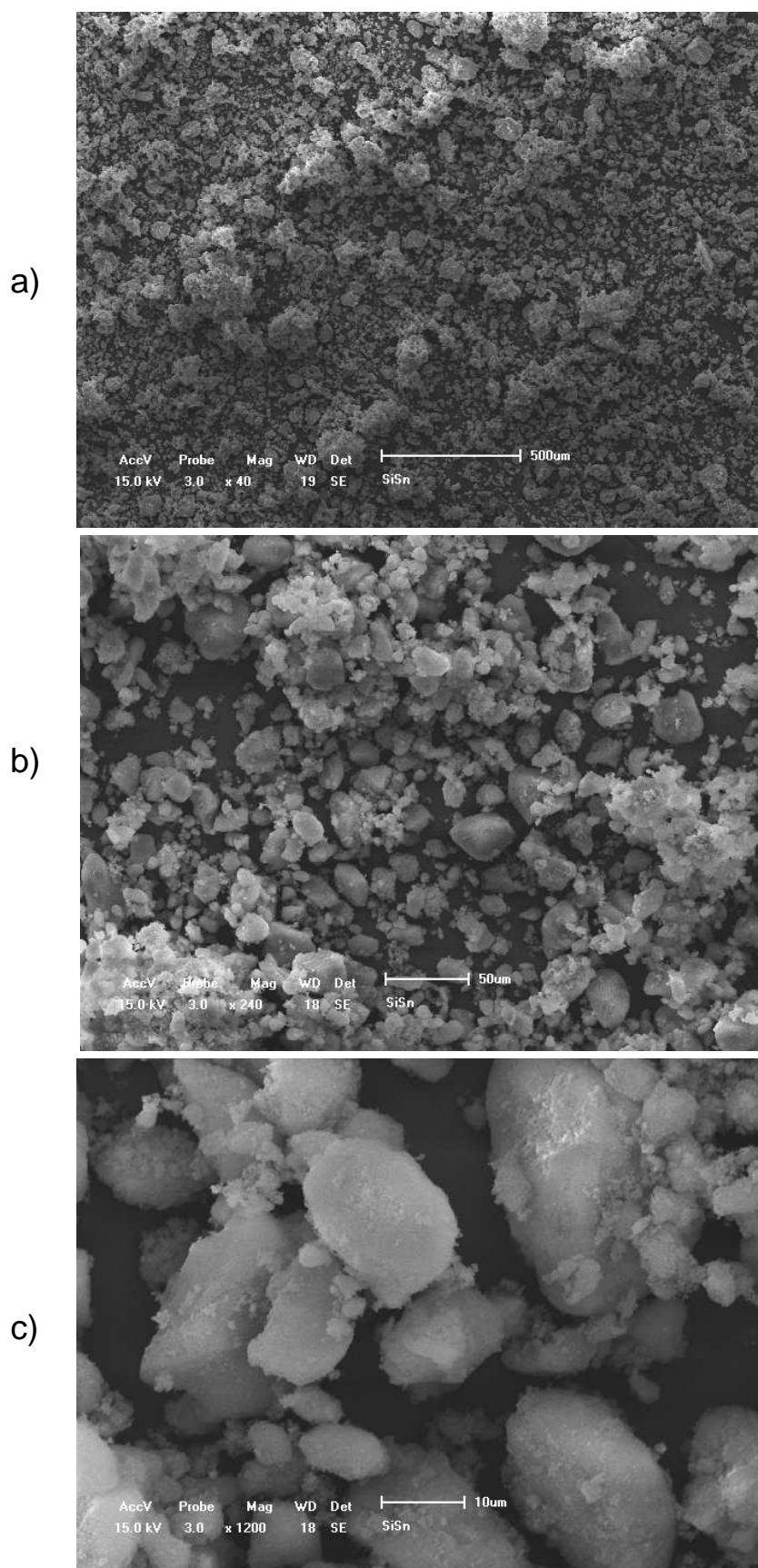


Figura 40: Microscopia eletrônica de varredura da SiSn₂₀ com aumento de a) 40, b) 240 e c) 1200x.

5.2.8- Atividade catalítica

Os catalisadores após a impregnação foram testados na reação de esterificação do ácido oléico e transesterificação do óleo de soja via rota metílica. Os resultados de conversão são mostrados nas figuras 41 e 41. Os catalisadores impregnados com cálcio apresentaram atividade catalítica tanto na reação de esterificação quanto na transesterificação, porém foram mais eficientes na transesterificação que na esterificação, chegando a 26% de conversão no caso do SiCa20 e 20% para o CCACa20. Na esterificação as maiores conversões foram alcançadas para CCASn20 e SiSn20 de 22 e 25%, respectivamente. Logo, verifica-se a eficiência dos catalisadores na reação de acordo com as condições empregadas, comprovando a capacidade de esterificar e transesterificar, podendo ser empregados em concomitância dependendo do tipo de matéria-prima que se deseja converter em ésteres metílicos.

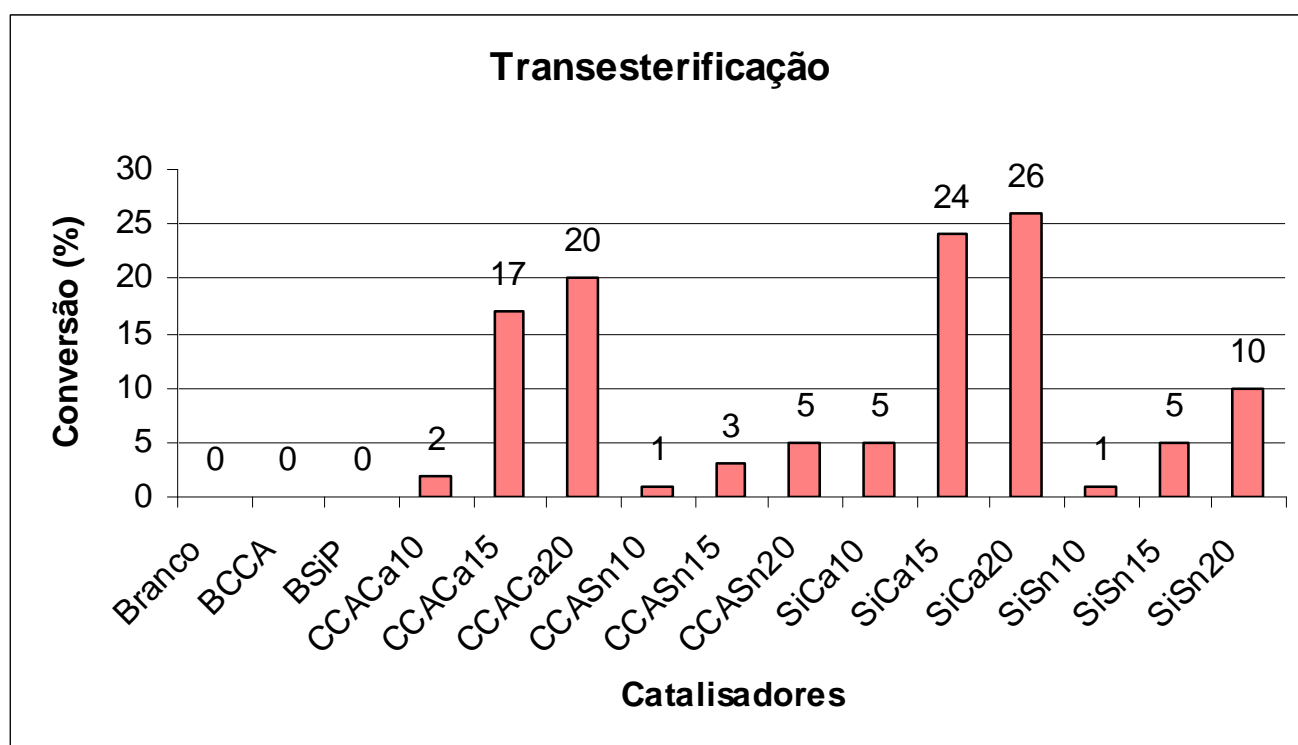


Figura 41: Conversão obtida para os catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja.

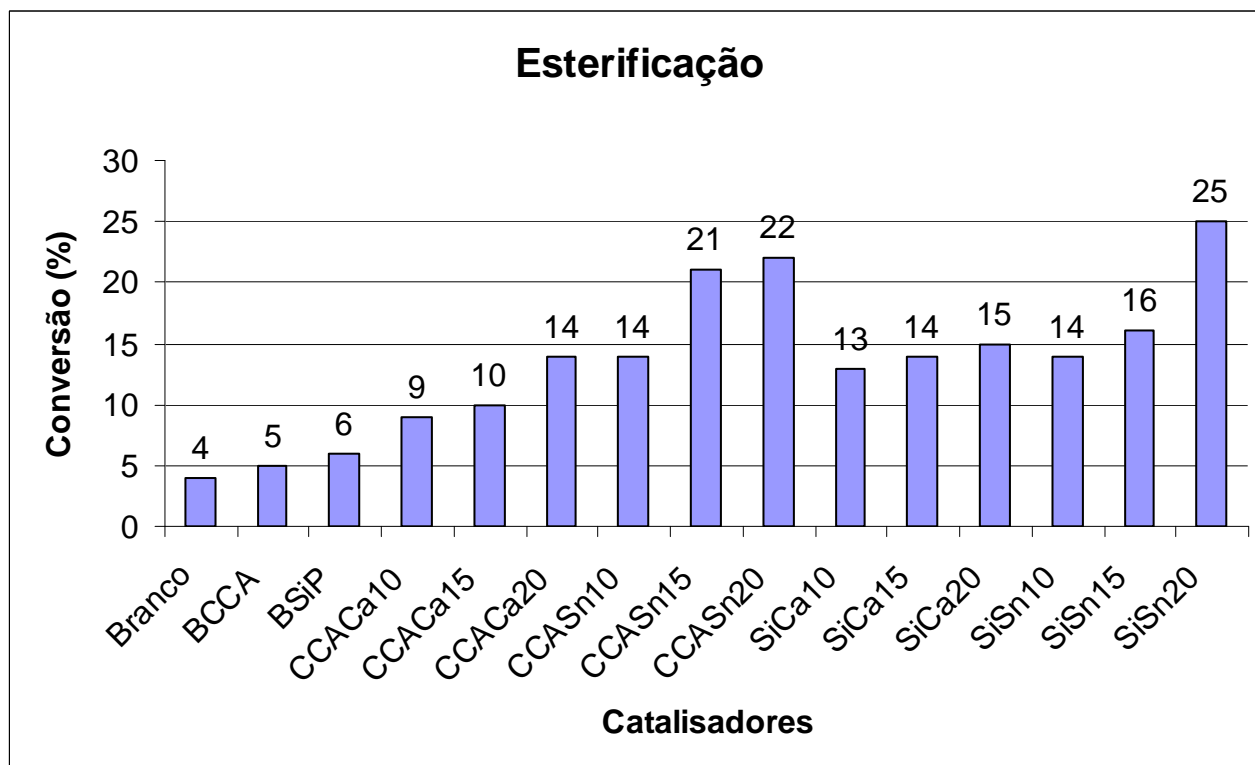


Figura 42: Conversão obtida para os catalisadores na reação de esterificação do ácido oléico.

Muitos artigos (Albuquerque *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2007; Gryglewicz, 1999), relatam a solubilidade do CaO em metanol. Desta forma, a impregnação do sal em uma fase ativa tende a evitar tal problema. Além disso, catalisadores com fortes sítios básicos, alta área específica e em alta quantidade exibem alta atividade catalítica, graças ao rápido equilíbrio reacional alcançado devido ao aumento do número total de sítios ativos disponíveis para a reação (Liu *et al.*, 2007). Em reações catalisadas por metóxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$), a taxa reacional é determinada pela superfície reacional e transferência de massa. De acordo com a distribuição de poros, pode-se verificar que os catalisadores apresentam diâmetros de poros em torno de 10,5 nm.

O tamanho do poro é relevante na reação de acordo com o tamanho das moléculas de triacilglicerídeo, que são volumosas, devido ao acesso ao sítio ativo que pode ser determinado pelo tamanho do poro do catalisador e pelo tamanho das moléculas do produto e reagente. O tamanho da molécula do metil éster é em torno de 2,5 nm e o da glicerina 0,6 nm, enquanto que o tamanho do triacilglicerídeo é em torno da cadeia do ácido graxo predominante de aproximadamente 2,8 nm (Granados *et al.*, 2007), indicando que com diâmetros de poros acima de 3 nm é possível ocorrer a difusão dos reagentes e a obtenção dos produtos.

5.2.9- Determinação da lixiviação dos catalisadores

É de extrema importância a determinação de cálcio e estanho residual existente no biodiesel, pois estes elementos podem ser lixiviados do catalisador. Nas amostras produzidas com os catalisadores que contêm estanho, não se verificou, após a titulação com iodo a presença de estanho, provavelmente devido à baixa solubilidade de tal composto.

O cálcio foi determinado pela titulação por complexometria com EDTA. Para o catalisador SiCa20, verificou-se $32 \cdot 10^{-6}$ mg de Ca/g de biodiesel e no caso do catalisador CCACa20 observou-se $40 \cdot 10^{-6}$ mg de Ca/g de biodiesel, o que é relativamente baixo quando comparada a quantidade impregnada inicialmente do catalisador, ou seja, pequena parte da fase ativa foi lixiviada para a reação.

5.2.10- Estudo da acidez dos catalisadores

A acidez e/ou basicidade dos catalisadores podem ser verificadas de acordo com as análises de TPD-NH₃, de acordo com as figuras 43 e 44. Verifica-se que a amostra CCALX e SiP apresentaram nenhuma acidez, mesmo a CCALX após a impregnação com HCl 20% (v/v), foi completamente neutralizada após a lavagem com água destilada e posterior calcinação, sendo eliminado qualquer resíduo de HCl que pudesse ainda estar presente no material. A impregnação com SnO₂ aumentou a acidez do catalisador em ambos os casos, pelo aumento de NH₃ quimissorvido, mesmo sabendo que a quantidade de SnO₂ é de aproximadamente 2%. Para os catalisadores impregnados com CaNO₃.4H₂O, percebe-se uma pequena acidez, o que deve-se em parte pelas características básicas do material.

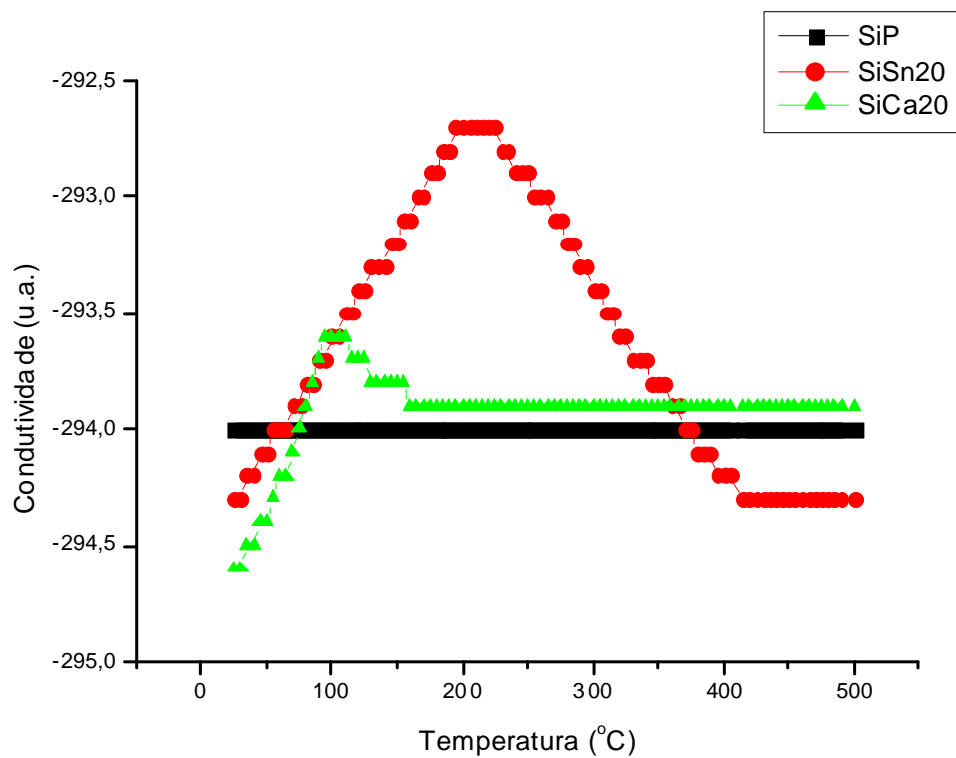


Figura 43: TPD-NH₃ dos catalisadores impregnados em SiP.

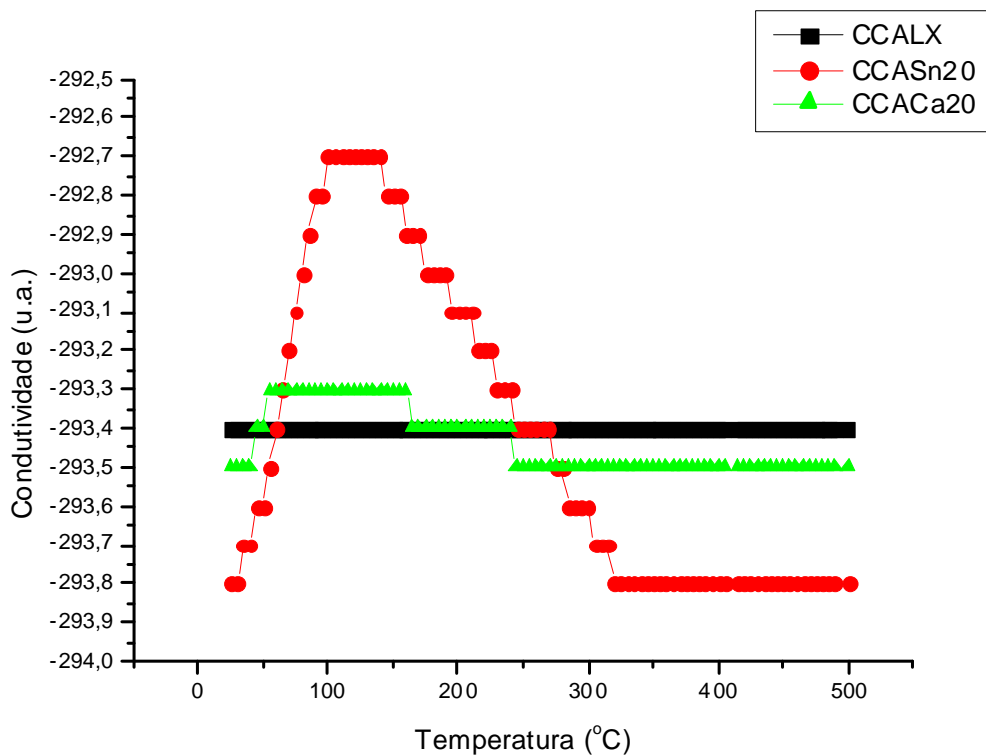


Figura 44: TPD-NH₃ dos catalisadores impregnados em CCALX.

5.3- Parte III

Nesta parte do trabalho, foram testados os catalisadores que apresentaram maior conversão de acordo com a tabela 16, para verificar qualitativamente a possível obtenção de biodiesel via rota etílica, tanto com óleo de soja como com óleo residual de fritura. O óleo de fritura foi avaliado de forma a estudar a transesterificação naquele que apresentasse maior grau de degradação. Também se verificou no óleo residual de fritura a obtenção de biodiesel via rota metílica.

Desta forma, foram recolhidos cerca de 2 L de óleo de fritura da Cantina (OFC) do IFES, 2 L de uma residência (OFR) e 2 L de um restaurante (OFRs) da Grande Vitória. Estes óleos foram pré-tratados com agente secante ($MgSO_4$) e filtração, a fim de que grande parte da água, resultado do processo de fritura, fosse eliminada, além das impurezas insolúveis.

Estudos com óleos aquecidos por longos períodos, sob temperaturas extremamente elevadas, demonstraram que o produto resultante contém mais de 50% de compostos polares, que são os produtos de degradação dos triglicerídios (polímeros, dímeros, ácidos graxos livres, diglicerídios e ácidos graxos oxidados) (Billek 1985). Além disso, verifica-se um aumento de acidez, que indica o desenvolvimento de reações hidrolíticas, com produção de ácidos graxos livres, e conseqüentemente, de diglicerídios, que ocorre devido à alta presença de água e alta temperatura. Quanto maior a quantidade de água no alimento, mais rápida ocorre esta reação.

O índice de acidez mede o teor de ácidos graxos livres presentes e é um indicador da degradação pela presença de água. A Legislação Brasileira vigente (ANVISA-1999) para óleos de soja tolera no mínimo 0,2 e no máximo 0,3 mg de KOH/g de óleo.

Assim sendo, calculou-se o índice de acidez dos óleos de fritura e de soja refinado, a fim de verificar esse aumento de acidez provocado. Os resultados obtidos se encontram na tabela 16.

Com isso, verifica-se que o óleo de soja da marca Liza tipo 1 (IA= 0,272) se encontra adequado para o consumo. Entretanto, os óleos de fritura em estudo se mostraram impróprios para o consumo, pois apresentaram IA bem superior ao recomendado pela ANVISA (1999). Esse aumento da acidez era esperado, pois é resultado do desenvolvimento de reações hidrolíticas, com produção de ácidos graxos livres.

Altos índices de acidez têm um efeito bastante negativo sobre a qualidade do óleo, a ponto de torná-lo impróprio para alimentação humana ou até mesmo para fins

carburantes. Além disso, a pronunciada acidez dos óleos pode catalisar reações intramoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. A nível reacional, quando se utiliza catalisador básico para a transesterificação do óleo, o índice de acidez se torna muito mais importante, pois quanto maior a acidez do óleo, mais catalisador (base) será consumido para sua neutralização e assim parte da base que seria para catalisar a reação será usada para reagir com os ácidos graxos livres presentes no óleo. Com isso, haverá um maior consumo de reagente, e aumento no custo de produção, além de aumentar a viscosidade do produto, pela reação de saponificação, que também pode causar a formação de emulsões, dificultando a separação da fase de biodiesel. Além disso, o consumo do catalisador reduz a eficiência da reação. Portanto, para uma transesterificação catalisada por base, ambos os óleos e álcool devem ser isentos de água. Um baixo teor de ácidos graxos livres no óleo também é necessário se o processo de alcoólise ocorrer por catálise básica (Ma & Hanna, 1990).

Tabela 16: Valores correspondentes ao Índice de Acidez, porcentagem de ácidos livres, índice de saponificação e índice de refração.

Amostra	IA (mg KOH/g óleo)	% ácidos livres	IS (mg KOH/g óleo)	IR
óleo de				
soja	0,272	0,137	189,50	1,4700
OFC	2,950	1,484	146,77	1,4760
OFR	1,496	1,496	88,30	1,4720
OFRs	0,639	0,639	145,78	1,4710

Além do índice de acidez, que indica reações hidrolíticas, a cor do óleo também é um parâmetro que deve ser estudado, pois ela depende da qualidade do refino e dos alimentos que se fritam. Quando óleos muito insaturados são aquecidos, ocorre isomerização e migração de duplas ligações, levando à conjugação das mesmas. A conjugação de duplas ligações leva à absorção de quantidades maiores de luz azul, provocando um aumento de cores laranja e marrom do óleo. Portanto, a cor do óleo irá depender do teor inicial de duplas ligações e dos alimentos que se fritam (Lima & Gonçalves, 1994).

Um teste qualitativo, bem simples, é o Teste de Kreis, que indica visualmente a rancificação oxidativa da amostra de óleo, visto que o malonaldeído e epoxialdeído

reagem com a floroglucina e formam grupo cromóforos que são extraídos pelo HCl. No experimento, observou-se a cor avermelhada para o óleo de soja e marrom para o óleo de fritura da cantina e do restaurante e laranja para o óleo de fritura residencial. A cor avermelhada no óleo de soja refinado, deve-se provavelmente ao longo período de exposição ao ar, pois esta análise foi efetuada no final dos experimentos de transesterificação, além da embalagem transparente o que pode ter favorecido o processo de oxidação, enquanto que as cores marrom e laranja dos óleos de fritura indicam o alto grau de insaturação presente no óleo em estudo e degradação. Os resultados do teste se encontram na figura 45.



Figura 45: Teste de Kreis para o óleo de soja (A), OFC (B), OFR (C) e de OFRs (D).

Outro parâmetro importante é o índice de saponificação, utilizado como característica identificadora do óleo, já que cada um apresenta seu índice dentro de uma faixa de valores diferentes. Indica também o tamanho da cadeia carbônica, ou seja, quando menos base consumida, maior a cadeia carbônica do ácido graxo do triacilglicerídeo. A ANVISA (1999) define que o índice de saponificação (IS) para o óleo de soja refinado tipo 2 deve ser maior ou igual a 189 e menor ou igual a 195. Os resultados obtidos para o IS dos óleos de fritura se encontram na tabela 16 e pelos resultados abaixo do definido pela ANVISA, percebe-se que os óleos sofreram processo de polimerização.

Como pode ser percebido, o índice de saponificação dos três óleos de fritura em estudo se encontram fora do padrão recomendado pela ANVISA (1999) e indica que este óleo está impróprio para o consumo e conveniente para a produção de sabão e biodiesel. O índice de refração é característico para cada tipo de óleo e está relacionado com o grau de insaturação das ligações, compostos de oxidação e tratamento térmico. Este índice aumenta com o aumento de duplas ligações, conjugações e tamanho da cadeia hidrocarbonada (Paul & Mittal, 1997). Embora ocorra diminuição no teor de ácidos graxos poliinsaturados em óleos vegetais submetidos à fritura (Corsini, 2004), há formação de

dienos conjugados e polímeros, os quais podem acarretar aumento do índice de refração ao longo do processo. Os valores de IR para o óleo de soja e óleos de fritura se encontram na tabela 16.

Como previsto, os óleos de fritura apresentam valores de IR maiores que o óleo de soja devido à formação de dienos conjugados pelo processo de fritura. O óleo de fritura de cantina apresentou o maior valor de IR, mostrando então que apresenta maior número de insaturações.

Verificou-se que o óleo residual que apresentou maior grau de degradação foi o óleo proveniente da cantina, com maior índice de acidez, proveniente de processo de degradação hidrolítica, além do maior índice de saponificação, que indica maior quebra das ligações do ácido graxo em cadeias menores e pelo teste de Kreis, o que se apresentou com maior degradação por processos oxidativos.

Após a transesterificação deste óleo residual, obteve-se uma conversão de aproximadamente 10% pela rota metílica usando o catalisador CCACa20, ou seja, menor que o esperado. De qualquer forma, esta conversão mais baixa deve-se ao alto grau de degradação do óleo, com provável consumo do catalisador pelos ácidos graxos livres, diminuindo assim a atividade catalítica do catalisador. Usando o catalisador CCASn20 verificou-se uma conversão de 5%. Este catalisador foi usado, pois como a quantidade de ácidos graxos livres é alta, haveria inicialmente a esterificação para posterior transesterificação. Como já foi demonstrado pelos resultados das figuras 41 e 42, a transesterificação com catalisadores impregnados com SnO₂ é baixa, logo, o uso inicial de um catalisador de esterificação, poderia aumentar o rendimento na obtenção de metil ésteres antes da transesterificação.

Não é possível calcular a conversão obtida dos ésteres etílicos pelo balanceamento de prótons, devido à sobreposição dos picos que ocorre na região de 4,0-4,4 ppm, correspondente aos grupos metilênicos do glicerol da molécula do triglicerídio (figura 46) com o grupo etoxila do éster etílico. O espectro da figura 46 é o resultado da mistura de biodiesel etílico e óleo de soja nas mesmas proporções em massa. Observa-se que ocorrerá até enquanto ainda existir algum traço de óleo. Assim, não é possível fazer a quantificação da conversão de biodiesel etílico pela técnica de RMN-¹H e será necessário o uso de uma outra técnica para a sua quantificação. Porém, uma análise qualitativa é possível.

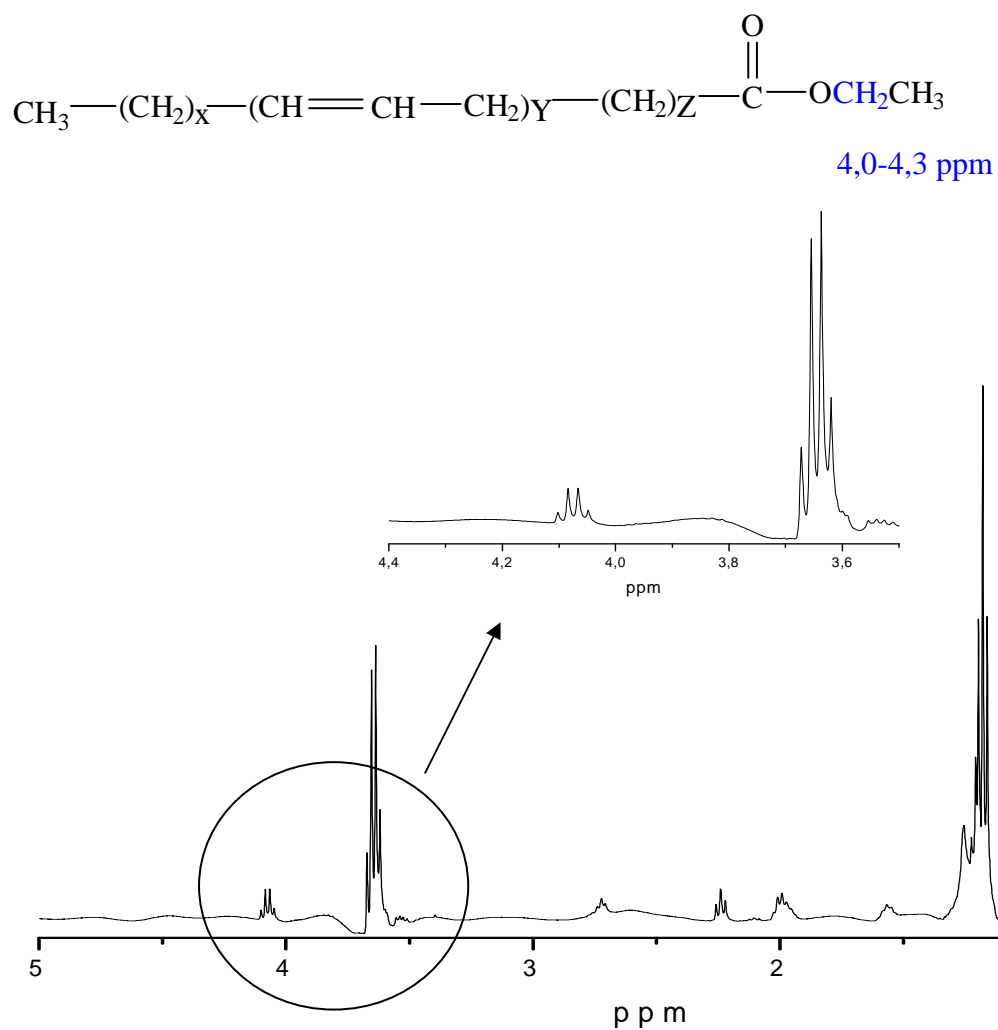


Figura 46: Espectro de RMN- ^1H do biodiesel etílico da fase superior. Em destaque os quadrupletos que aparecem em 3,7 e 4,2 ppm devido aos grupos metilênicos do etanol em excesso e da etoxila do éster formado.

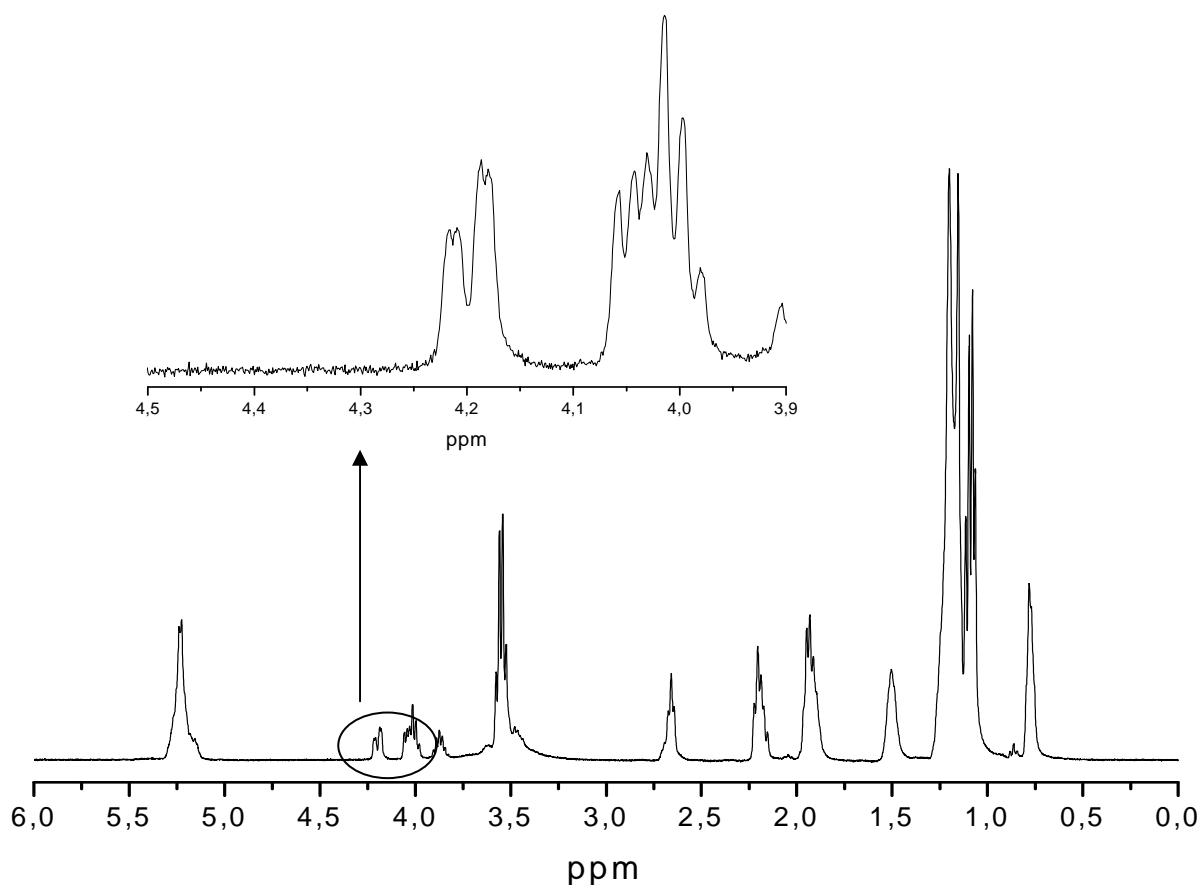


Figura 47: Espectro de RMN- ^1H de uma mistura de biodiesel etílico com óleo de soja na proporção (1:1) em peso, destacando a sobreposição dos picos devido aos grupos metilênicos do fragmento glicerol da molécula do triglicerídeo e do grupo etoxila do éster formado (ver expansão acima) (De Pietre, 2007).

Desta forma, de acordo com espectros obtidos pelas amostras da reação empregando etanol com o catalisador CCaCa20, verificou-se que não houve conversão, ou seja, não foi possível a obtenção do biodiesel via rota etílica usando o óleo residual de fritura (figura 48), pois não verificou-se a formação de um multiplete entre 4,0 a 4,3 ppm, com o mesmo multiplete conferido na figura 47.

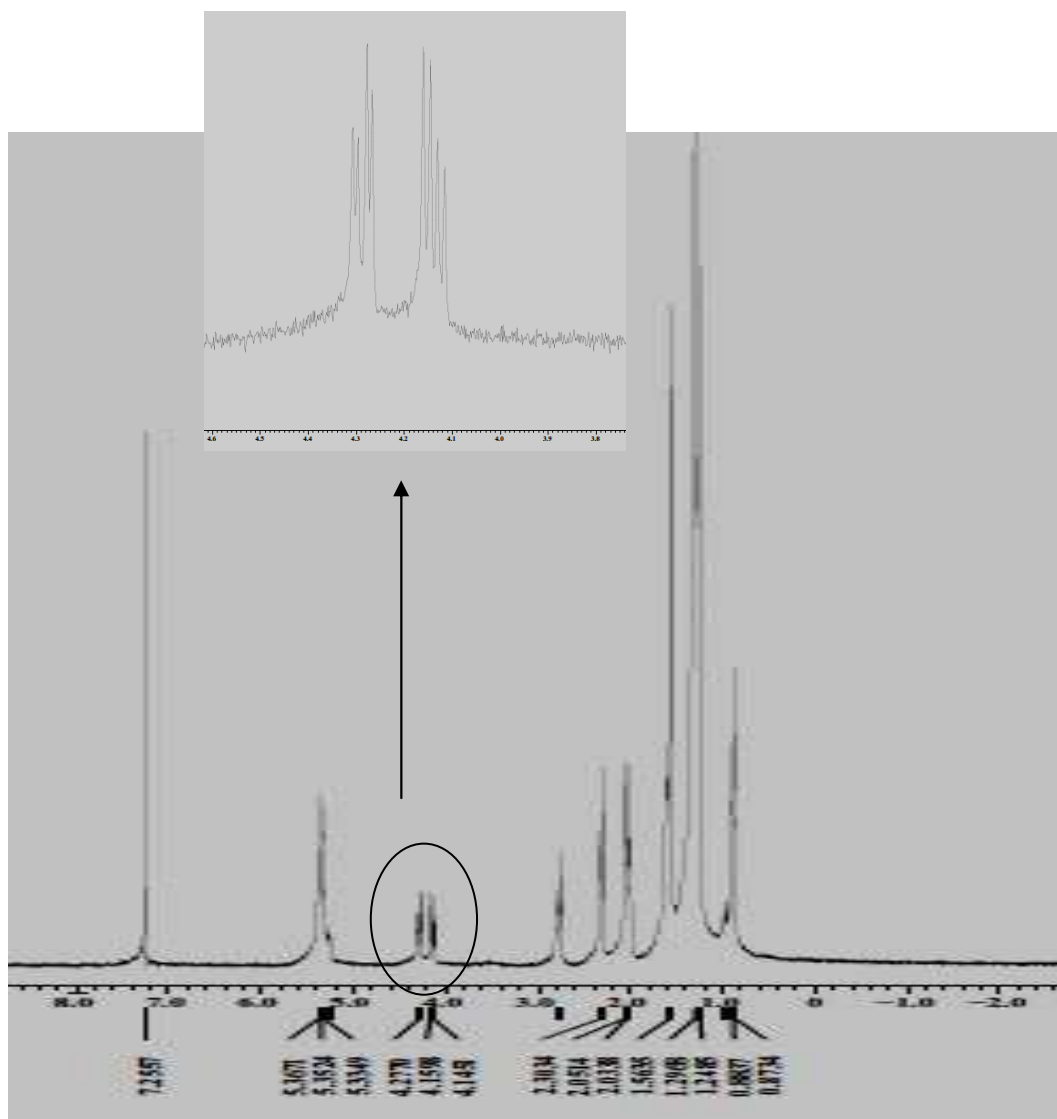


Figura 48: Espectro de RMN-¹H do biodiesel etílico obtido a partir do óleo residual de fritura.

Já através da rota metílica obteve-se uma conversão de 10% para o CCaCa20 de acordo com o espectro de RMN-¹H, mesmo utilizando o óleo residual de fritura, provavelmente pelo favorecimento da esterificação devido à alta quantidade de ácidos graxos livres, para posteriormente ocorrer a transesterificação. Porém, cabe acrescentar que a conversão aqui obtida foi menor que com o óleo refinado, provavelmente devido ao consumo de parte do catalisador pela reação de saponificação.

CONCLUSÕES

6- CONCLUSÕES

A partir da parte inicial do trabalho, que consistiu em examinar o comportamento de vários catalisadores heterogêneos citados na literatura para obtenção do biodiesel, via reação de transesterificação, pôde-se verificar que tais trabalhos abordaram aspectos relativos à relação álcool: óleo, temperatura de reação, tipo de óleo, natureza e teor de catalisador. Desta forma, pôde-se averiguar que em função destas variáveis a conversão pode variar muito, dificultando a reprodutibilidade dos experimentos.

Verificou-se que nas condições empregadas neste trabalho, como pressão atmosférica, relação metanol : óleo de soja de 6:1, 1% (m/m) de catalisador e temperatura de 60°C, não foram suficientemente severas para que se pudesse alcançar as mesmas conversões observadas em alguns trabalhos. Contudo, em um caso a concordância foi satisfatória e corresponde ao catalisador de óxido de cálcio (CaO). Este catalisador apresentou uma conversão de 60%, nas condições citadas anteriormente, além de sua alta basicidade, baixo custo e facilidade de obtenção, visto que pode ser obtido pela calcinação de alguns materiais, como por exemplo, a partir da casca de ovo, o que incentivou o uso desse catalisador na parte II do trabalho.

Na parte II do trabalho, optou-se por usar as CCA como suporte para as fases ativas pré-selecionadas. Desta forma, estudou-se a melhor condição na preparação dos suportes para obtenção da maior área específica; obtidos a partir da CA, pela lixívia em meio ácido e sem lixívia, seguidas de calcinação a 500, 600 e 700°C. As amostras resultantes são ricas em sílica. Após a calcinação, percebeu-se que a melhor área específica foi obtida a 500°C, após a lixívia ácida (256 m²/g) posteriormente as amostras foram impregnadas com Ca(NO₃)₂.4H₂O e SnCl₂.2H₂O, de forma a introduzir respectivamente, sítios ácidos e básicos. Após secagem, a baixa temperatura elas são novamente calcinadas a 500°C para obtenção de CCASn e CCACa. Para fins de comparação prepararam-se os mesmos tipos de catalisadores com a substituição de CCALX por sílica comercial, formando SiCa e SiSn. Os catalisadores preparados foram testados nas reações de esterificação e transesterificação.

Com base nos resultados, os catalisadores preparados por lixívia ácida apresentam maior área específica quando comparados aos não lixiviados, assim como maior volume de poros e diâmetro médio de poros. Comprovou-se por difração de raios-X que os suportes constituíam uma fase nanocristalina, tanto nos catalisadores SiP e CCALX. Nos catalisadores CCASn e SiSn observou-se a formação da fase de SnO₂, pela decomposição do SnCl₂.2H₂O, o que foi comprovado por ATG-DTG. No caso dos

catalisadores CCACa e SiCa, não se verificou a formação de fase referente ao CaO, provavelmente devido à baixa temperatura usada na calcinação do material que foi de 500°C. De fato, pela análise de ATG-DTG verifica-se que para a formação de CaO, seria necessária uma temperatura maior que 530°C. Logo, presume-se que nesta temperatura tem-se presença de silicato de cálcio como fase ativa ou CaO fortemente disperso sobre o suporte.

Através da MEV, verificou-se que as partículas de sílica obtidas a partir da CCA são bem maiores que as de SiP. Observou-se também que as estruturas das partículas da SiP são bem mais homogêneas, pois no caso da CCA existe uma estrutura bem desordenada, principalmente após a lixívia.

Pelos testes de termodessorção à temperatura programada, TPD-NH₃, foi possível comprovar a maior acidez dos catalisadores impregnados com SnO₂.

Os catalisadores SiCa mostraram-se um pouco mais efetivos na transesterificação que a CCACa, que também apresentou conversão para as duas reações. Os catalisadores CCASn e SiSn apresentaram maior atividade catalítica na esterificação que na transesterificação.

Logo, talvez a área específica não seja um dos fatores mais importantes para a reação de transesterificação e de esterificação. A forma de interação entre o suporte e a fase ativa pode prevalecer, visto que a sílica comercial, cuja preparação se desconhece, apesar de possuir uma menor área específica, quando comparada a CCALX, apresenta uma maior atividade catalítica. Porém cabe ressaltar que esta diferença foi pequena.

Optou-se no uso da CA, devido à tendência do aproveitamento integral dos resíduos, que atualmente é uma necessidade da indústria moderna em busca da certificação ISO 14000. Desta forma, a CCA e a CA podem ser valorizadas economicamente, considerando a área específica e pureza através de procedimentos relativamente simples.

Desta forma, a casca de arroz apresenta-se como uma fonte promissora de sílica, que pode ser usada como suporte em catálise, visto que apresentou atividade comparável a sílica comercial Degussa.

PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

7- PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Preparo do catalisador impregnado com cálcio a temperaturas maiores que 700°C, a fim de verificar a relação da transesterificação com a área específica do catalisador.
- Otimizar os parâmetros reacionais, variando-se quantidade de catalisador, tempo reacional, relação álcool:óleo e temperatura.
- Aumentar o teor de CaO no material impregnado para posterior teste catalítico.
- Estudar os catalisadores de CCASn e CCACa em reações contendo tanto ácidos graxos livres como triacilglicerídio, para conhecer o comportamento dos catalisadores em óleos residuais extremamente degradados.
- Verificar a reutilização dos catalisadores pelo emprego na reação de transesterificação por mais de uma vez, determinando a lixiviação do metal ativo para o meio reacional.
- Analisar as propriedades físico-químicas do biodiesel obtido, para comprovar se está dentro dos parâmetros regulamentados pela ANP.
- Tentar obter o CaO de outras fontes como a casca de ovo, e tentar impregná-lo nas CCA.
- Testar as CCALX como suporte para outros catalisadores, ou mesmo o carvão obtido da casca de arroz, como material promissor, seja na produção de hidrogênio ou como suporte para catálise heterogênea, visto que na CA 80% é matéria orgânica. Testar o uso da sílica obtida da CA no preparo de materiais zeolíticos ou MCM-41.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ◆ ABDULLAH, A.Z.; SALAMATINIA, B. MOOTABADI, H., BHATIA, S. Current status and policies on biodiesel industry in Malaysia as the world's leading producer of palm oil, **Energy. Policy**, 37, 5440-5448, 2009.
- ◆ ABREU, F.R.;LIMA, D.G.; HAMÚ, H.; WOLF, C.; SUAREZ, E.H. Utilization of metal complexes as catalyst in the transesterification of brazilian vegetable oils with different alcohols, **J Mol Catal A: Chem**, 209, 29-33, 2004.
- ◆ ADAM, F.; AHMED, A.E. The benzylation of xylenes using heterogeneous catalyst from rice husk ash silica modified with gallium, indium and iron, **Chem Eng J**, 145, 328-334, 2008.
- ◆ ADAM, F.; CHUA, J.H. The adsorption of palmitic acid on rice husk ash chemically modified with Al (III) ion using the sol-gel technique, **J Coll Interf Scien**, 280, 55-61, 2004.
- ◆ ALBUQUERQUE, M.C.G.; JIMENES-URBISTONDO, I.; SANTAMARÍA- CONZÁLEZ, J.; MÉRIDA-ROBLES, J.M.; MORENO-TOST, R.; RODRÍGUES-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPES, A.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR, C.L.; MAIRELES-TORRES, P. CaO supported on mesoporous silicas as basic catalyst for transesterification reactions, **Appl Catal A**, 334, 35-43, 2008.
- ◆ ALÍPIO, C.; CARMO, JR.; SOUZA, L.K.C.; CARLOS, E.F.C.; LONGO, E.; ZAMIAN, J.R. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41, **FUEL**, 88, 3, 461-468, 2009.
- ◆ AMICK, J.A. Purification of rice hulls as a source of solar grade silicon for solar cells; **J Electrochem Soc**, 129, 4, 864-866, 1982.
- ◆ ANGGRAINI-SUB, A.A. **Wiederverwertung von gebrauchten Speiseölen/-fetten im energetisch-technischen Bereich: Ein Verfahren und dessen Bewertung**. 1999. 210 f. Tese (doutorado). Fortschr Ber.VDI, 15, 219, Editora VDI. Duesseldorf, 1999.
- ◆ ANTUNES, W.M.; VELOSO, C.O.; HENRIQUES, C.A. **Óxidos mistos derivados de compostos tipo hidrotalcita como catalisadores para metanólise do óleo de soja**, In: XX SICAT, *Resumos*.Gramado-RS. 2006.
- ◆ BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução nº 482, de 23.9.1999 (republicada dia 20/06/2000) disponível em <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm>, Acesso em 20 de janeiro de 2008.
- ◆ AMERICAN OIL CHEMICAL SOCIETY Method Cd 3a-63: Free Fatty Acids Value. In: Firestone, D. (Eds) Official methods and Recommended Practices of the American Oil

Chemists' Society, fifth edition, American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, USA, 1998.

- ◆ AMERICAN OIL CHEMICAL SOCIETY. Method TI 1a-64 : Saponification Value. In: Firestone, D. (Eds) Official methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, fifth edition, American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, USA, 1998.
- ◆ ARANDA, D.A.G.; ROSA, L.P.; OLIVEIRA, L.B.; COSTA, A.O.; PIMENTEIRA, A.A.P.; MATOS, L.B.R.; HEMRIQUES, R.M.; MOREIRA J.R. Geração de energia a partir de resíduos do lixo e óleos vegetais: fontes renováveis de energia do Brasil, editora interciência, Rio de Janeiro, 2003.
- ◆ ARAÚJO, A. S. Catalisadores e Análise Térmica: TG/ DTG e DTA. In: Cardoso, D.; Jordão, M. H.; Machado, F. **Caracterización materiales con propiedades catalíticas y adsorbentes**- 2º curso Ibero - Americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes. São Carlos (Brasil), 263-286, 2001.
- ◆ ARELLANO, D.B. Estabilidade de óleos e gorduras, **óleos & grãos**,13,10-13, 1993.
- ◆ ARZAMENDI, G.; CAMPO, I. ARGIÑARENA, E.; SÁNCHEZ, M.; MONTES, M.; GANDÍA, L.M. Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: comparison with homogeneous NaOH, **Chem Engin J**, 134, 123-130, 2007.
- ◆ BECK, J. S., LEONOWICZ, M.E.; MICHAEL, E., ROTH, W.J., VATULI, J.C., KRESGE, C.T. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, **Nature**, 359, 710, 1992.
- ◆ BILLEK, G. Heated fats in the diet; In: PADLEY, F.B.; PODMORE, J. The role of fats in human nutrition. Chichester: Ellis Horwood, Cap. 12, 163-172, 1985.
- ◆ BiodieselBr, leilões de biodiesel, ano 2, n 7, out/nov (2008).
- ◆ BORRÉ, L.B.; GIL, R.A.S.S, MACRAE, F.R.T. **Avaliação de argilas como catalisadores para produção de biodiesel**. In: 27º reunião anual da sociedade brasileira de química e XXVI congresso latinoamericano de química, 2004.
- ◆ BOCKEY, D. O estado-da-arte do biodiesel na União Européia: In: Manual de Biodiesel, 232, 2006.
- ◆ BOZZOLA, John J., Russell, Lonnie D. Electron Microscopy. 2. ed. Jones and Bartlett Publishers, Boston – USA, 1992.
- ◆ BRADY, J.E.; HUMISTON, G. E. Química Geral, livros técnicos e científicos editora, v2, 2ª edição, Rio de Janeiro, 478-480, 2000.

- ◆ BRAGA, V.S. **Preparação e caracterização de catalisadores baseados em pentóxido de níbio e óxido de cobre (II) aplicados em reações de esterificação e transesterificação.** 2007. 119 f. Tese (doutorado), UnB, IQ, Brasília, 2007.
- ◆ BRANDÃO, R.F.; TAVAREZ, A.P.; GUINHOS, F.; RUBIM, J.C.; SUAREZ, P.A.Z. **Produção de biodiesel pela metanólise de óleo de soja usando catalisadores heterogêneos a base de níbio.** In: 27^o reunião anual da sociedade brasileira de química e XXVI congresso latinoamericano de química, Salvador-Ba, 2004.
- ◆ Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Anuário estatístico da agroenergia / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. – Brasília : mapa/ACS, 160, ISBN 978-85-99851-60-9p, 2009.
- ◆ BROCKNER, W.; EHRHARDT, C.; GJIKAJ, M. Thermal decomposition of nickel nitrate hexahidrate, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, in comparison to $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, **Thermochem Acta**, 426, 64-68, 2007.
- ◆ CAI, Q.; LIN, W-Y.; XIAO, F-S.; PANG, W-K.; CHEN, X-H.; ZOU, B-S. The preparation oh highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration, **Microp and Mesop Mat**, 32, 1-15, 1999.
- ◆ CANAKCI, M. The potencial of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks, **Biores Technol**, 98, 183-190, 2007.
- ◆ CANAKCI, M.; GERPAN, J.V. Biodiesel production via acid catalysis. **Transact Am Soc Agric Engin**, 42, 1203-1210, 1999.
- ◆ CANDEIA, R.A.; FREITAS, J.C.O.; CONCEIÇÃO, M.M.; SILVA, F.C.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. **Análise comparativa do biodiesel derivado do óleo de soja obtido com diferentes álcoois.** In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília, Brasil, 2006.
- ◆ CARMO, A.C.; SOUZA, L.K.C.; COSTA, C.E.F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J.R. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesopooous aluminosilicate Al-MCM-41, **FUEL**, 88, 3, 461-468, 2008.
- ◆ CEJKA, J. Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potencial in catalysis, **Appl Cat A**, 254, 327-338, 2003.
- ◆ CHANG, F.W.; KUO, M.S.; TSAY, M.T.; HSIEH, M.C. Hydrogenation of CO_2 over nickel catalyst on rice husk ash-alumina prepared by incipient watness impregnation, **Appl Cat A**, 247, 309-320, 2003.
- ◆ CIESLA, U., SCHUCH Ordered mesoporous materials, **Microp and Mesop Mat**, 27, 131, 1999.

- ◆ CIOLA, R. Fundamentos da Catálise, 1º ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, Editora Moderna. 377, 1981.
- ◆ COSME, E.L.T.; SOUZA, E.T.F.; SOARES, A.B.; DA SILVA, P.R.N. **Emprego de Ba(OH)₂ para obtenção de biodiesel.** In: 3º congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel, Varginha (MG), 2006.
- ◆ Da SILVA, M.J.; AUGUSTI, R.; SILVA, K.A.; ROBLES- DUTNHEFNER, P. **Esterificação de ácidos graxos em fase líquida catalisada pelo heteropoliácido H₃PW₁₂O₄₀ em sistemas homogêneos.** In: XX SICAT, Gramado, 2006.
- ◆ DE PIETRE, M. K. **Produção de biodiesel usando catalisadores homogêneos ácidos e básicos.** 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais), Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2007.
- ◆ DELANNAY, F. Characterization of heterogeneous catalyst, New York: Marcel Dekker, 404, 1984.
- ◆ DELLA, V.P.; HOTZA, D.; JUNKES, J.A.; OLIVEIRA, A.P.N. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza da casca de arroz, **Quím nova**, 29, 6, 1175-1179, 2006.
- ◆ DELLA, V.P.; KUHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratário de sílica, **Quím Nova**, 24, 6, 778-782, 2001.
- ◆ Droguett, S. E. Elementos de Catalisis Heterogênea. Washington, D. C.: Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos; Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. 115, 1983.
- ◆ FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja- taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia, **Quím Nova**, 28, 23, 2005.
- ◆ FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. Catálise heterogênea, Fundação Calouste, Gulbenkian, Lisboa, 1987.
- ◆ FLEGO, C.; COSENTINO, G.; TAGLIABUE, M. Three-element mixed oxides: a new approach to basic, **Appl Cat A**, 270, 113-120, 2004.
- ◆ FOLETTO, E.L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; PORTUGAL Jr, U.L.; JAHN, S.L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz, **Quím Nova**, 28, 6, 1055-1060, 2005.
- ◆ FONSECA, M.R.G. **Isolantes térmicos a partir de cinza de casca de arroz: obtenção, caracterização de propriedades e sua relação com a microestrutura.** 1999, 112 f, Tese (Doutorado); UFRGS, Porto alegre, RS, 1999.

- ◆ FREEDMAN, B., PRYDE, E.H., MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oil; **J. Am. Oil Chem. Soc.** 61 (10), 1638-1643, 1984.
- ◆ FREITAS, J.C.C. **Espectroscopia de alta resolução por ressonância magnética multinuclear aplicada ao estudo de zeólitas**. 1994. Dissertação (Mestrado em Física)- Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
- ◆ FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure, **Catal Commun.**, 5, 721-723, 2004.
- ◆ GELBARD, G.; VIELFAURE-JOLY, F. Polynitrogen strong bases as immobilized catalysts for the transesterification of vegetable oils *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, Volume 3, 7, 1 October, 563-567, 2000.
- ◆ GRANADOS, M.L.; POVES, M.D.Z.; ALONSO, D.M.; MARISCAL, R.; GALISTEO, F.C.; TOST, R.M. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, **Appl Catal B: Environ**, 73, 146-148, 2007.
- ◆ GRYGLEWICZ, S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts, **Bioresour Techn**, 70, 249-253, 1999.
- ◆ HATTORI, H. Basic catalysts and fine chemicals, **Stud Surf Scien Catal**, (78), 35-49, 1993.
- ◆ Indicadores, disponível em http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_200905_7 .Acesso em 06 de julho de 2009.
- ◆ HUAPING, Z.; ZONGBIN, W.; YUANXIONG, C.; PONG, Z.; SHIJIE, D.; XIAOHUA, L.; ZONGQIANG, M. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process, **Chin J Catal**, 27(5), 391-396, 2006.
- ◆ ISO, M.; CHEN, B.; EGUCHI, M.; KUDO, T.; SHRESTHA, S. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase, **J. mol. Catal. B: Enzymatic**, 20, 53-58, 2001.
- ◆ ILIOPOULOS, C.; ROZAKIS, S. Environmental cost-effectiveness of bio diesel production in Greece: Current policies and alternative scenarios. **Energy Policy**, 38, 1067-1078, 2010.
- ◆ JAMES, J.; RAO, M.S. Silica from rice husk through thermal decomposition, **Thermochem Acta**, 97, 329-336, 1985.

- ◆ JIPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalyst, **Chem Engin J**, 116, 61-66, 2006.
- ◆ KAIEDA, M.; SAMUKAWA, T.; KONDO, A.; FUKUDA, H. Effect of Methanol and water contents on production of biodiesel fuel from plant oil catalyzed by various lipases in a solvent-free system, **J Bioscienc and Bioengin**, 91,12-15, 2001.
- ◆ KASPRZYK-HORDERN, B. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment, **Adv Colloid Interf Scien**, 110, 19-48, 2004.
- ◆ KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production, **Bioresou Techn**, 100, 2, 696-700, 2008.
- ◆ KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalyst for biodiesel production, **Biores Techn**, 99, 3439-3443, 2009.
- ◆ KIM, H-J.; KANG, B-S.; KIM, M-J.; PARK, Y.M.; KIM, D-K.; LEE, J-S.; LEE, K-Y. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst, **Catal. Today**, 93, 315-320, 2004.
- ◆ KORBITZ, W. O estado-da-arte do biodiesel na Ásia, nas Américas, na Austrália e na África do Sul, In: Manual de Biodiesel, 234, 2006.
- ◆ KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.L.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, **FUEL**, 87, 2798-2806, 2008.
- ◆ KULISIC, B.; LOIZOU, E.; ROZAKIS, S.; SEGON, V. Impacts of biodiesel production on Croatian economy, **Energy Policy**, 35, 6036-6045, 2007.
- ◆ LACHANCE, G.R.; CHAISSE, F. **Quantitative X-ray fluorescence analysis: theory and applications**, 1 ed., New York, John Willey & Sons, 1995.
- ◆ LEDUC, S.; NATAJARAN, K.; DOTZAUER, E.; McCALLUM, I.; OBERTEINER, M. Optimizing biodiesel production in India, **Appl Energy**, 86, 5125-5131, 2009.
- ◆ LI, H.; XIE, W. Transesterification of soybean oil to biodiesel with Zn/I₂ catalyst, **Catal Lett**, 107, 1-2, 25-30, 2006.
- ◆ LI, Q.; BROWN, S.E.; BROADBELT, L.J.; ZHENG, J.; WU, N.Q. Synthesis and characterization of MCM-41 supported Ba₂SiO₄ base catalyst, **Microp Mesop Mat**, 59, 105-111, 2003.
- ◆ LIMA, J.R.;GONÇALVES, L.A.G. **Avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura**. 1994 Tese (Mestrado), Faculdade de engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 60, 1994.

- ◆ LIOU, T. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk, **Mat Scien and Engin A**, 346, 131-323, 2004.
- ◆ LIOU, T-H.; CHONG, F-W.; LO, J-J. Pyrolysis kinetics of acid-leached rice husk, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 36, 568-573, 1997.
- ◆ LIU, X.; PIAO, X.; WANG, Y.; ZHU, S.; HE, H. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol, **FUEL**, 87, 7, 1076-1082, 2007.
- ◆ MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. **Bioresour. Tecnol**, 70, 1-15, 1990.
- ◆ MANSARAY, K.G.; CHALY, A.E Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis, **Biomass & Bioen**, 17, 19-31, 1999.
- ◆ MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids, **FUEL**, 86, 906-910, 2007.
- ◆ MEIER, W.M.; OLSON, D.H. **Atlas of zeolite types**, 3a ed, Butterworth-Heinemann, Londres, 1992.
- ◆ MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review, *Renew. Sustein. Energy Rev*, 10, 248, 2006.
- ◆ MENDONÇA, D.R.; DA SILVA, J.P.V.; ALMEIDA, R.M.; WOLF, C.R.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, S.M.P. Transesterification of soybean in the presence of diverse alcoholysis agents and Sn(IV) organometallic complexes as catalysts, employing two different type of reactors, **Appl Catal A**, 345, 1, 105-109, 2009.
- ◆ MONTEIRO, R.S.; CRUZ, R.S.; abstracts of the 27^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latinoamericano de química, Salvador, Brasil, 2004.
- ◆ MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R.M.V Manual de solução, reagentes e solvente: Padronização, preparação, purificação, indicadores de segurança, descarte de produtos químicos, editora blucher, 2^a edição, 2007.
- ◆ COSTA NETO, P.R.C.; ROSSI, L.F.S. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel, **Quím Nova**, 23(4), 531, 2000.
- ◆ NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; WIWATNIMIT, W.; WANGNOI, S. Modified dolomites as catalyst for palm kernel oil transesterification, **J Mol Catal A: Chem**, 276, 24-33, 2007.

- ◆ NIRSHA, B.M.; VELIKODNYI, Y.A.; ZHADANOV, B.V.; ALLAKHVERDOV, G.R.; OLIKOVA, V.A. Thermal decomposition of $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **Russ J Inorgan Chem**, 31 (8), 1117-1120, 1986.
- ◆ NYE, M.J.; SOUTHWELL, P.H. Esters from rapessed oil as diesel fuel. In. proc. Vegetable oil as diesel fuel seminar III. **Peoria Nothern Agricultural Energy Center**, 78-83, 1983.
- ◆ O Programa, disponível em < www.biodiesel.gov.br>. Acesso em 7 jul. 2009.
- ◆ OGUNNIYE, D.S. Castor oil: a vital industrial aw material, **Bioresour Techn**, 97, 1086-1091, 2006.
- ◆ OLIVEIRA, B.P; SOARES, A.B.; NAGIPE, P.R. **Material Alternativo (CCA) para clarificação do óleo residual**, In: Anais do XLVIII Congresso Brasileiro de Química, RJ, Setembro, 2008.
- ◆ PANPONG, S.; CHOM-IN, T.; NOKSA-NGA, S.; MALAKUL, P. Life cycle energy efficiency and potentials of biodiesel productions from palm oil in Thailand, **Energy Policy**, 38, 226-233, 2010.
- ◆ PARENTE, E.J.S.; Biodiesel : Uma aventura tecnológica num país engraçado, Unigráfica: Fortaleza, 2003
- ◆ PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C.; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.A.; LOPES, W.A.; PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J.B. Biodiesel: an orverview, **J Braz Chem Soc**, 16, 65, 1313-1330, 2005.
- ◆ RAMADHAS, A.S.; JAYARA, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, **FUEL**, 84, 3335-340, 2005.
- ◆ RAMOS, L.P. **Inserção do biodiesel na matriz energética nacional**, In: Anais do Congresso Brasileiro de Soja, Londrina, PR, 233, 1999.
- ◆ REAL, C.; ACALÁ, M.D.; MUÑOZ-PÁES, A.; CRIADO, J.M. XAFS analysis of the potassium-silica interaction in rice husks, **Nuclear Instrum Meth Phys Resear B**, 133, 68-72, 1997.
- ◆ REDDY, C.R.V.; OSHEL, R.; VERKADE, J. K. Room-temperature conversion of soybean and poultry fat to biodiesel catalysed by nanocrystalline calcium oxides. **Energy & Fuel**, 20, 1310-1314, 2006.
- ◆ REIS, S. C. M. ; REID, M. G. ; NASCIMENTO, R. S. V. ; LACHTER, E. R. **Transesterificação dos óleos de coco de babaçu e soja com metanol em presença de resinas sulfônicas**. In: 12 Congresso de Catálise, Angra dos Reis. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise. Rio de Janeiro, 1, 222-225, 2003.

- ◆ RHAMADAS, A.S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, **FUEL**, 84, 335-340, 2005.
- ◆ RICKLEFS, R.E., A economia da natureza, 5^o ed., Ed. Guanabara Koogan S. A., 120, 135-140, 2003.
- ◆ SAMUKAWA, T.; KAIEDA, M.; MATSUMOTO, T.; BAN, K.; KONDO, A.; SHIMADA, Y.; NODA, H.; FUKUDA, H. Pretreatment of immobilized *Candida antarctica* lipase for biodiesel fuel production from plant oil, **J Biosci Bioeng**, 90,180-183, 2000.
- ◆ SASIDHARAN, M.; KUMAR, R. Transesterification over various zeolites under liquid-phase conditions, **J Mol Catal A: Chem**, 210, 93-98, 2004.
- ◆ SCHETTINO, M.A.; FREITAS, J.C.C.; CUNHA, A.G.; EMMERICH, F.G.; SOARES, A.B.; SILVA, P.R.N. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz, **Quím Nova**, 30, 7, 1663-1668, 2007.
- ◆ SCHUCHARDT, U., SERCHELli, R., VARGAS, R. transesterification of vegetable oils: a review; **J. Braz. Chem. Soc.**, 79, 174-178, 1998.
- ◆ SCHUCHARDT, U.; VARGAS, R.M.; GELBARD, G. Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes **J Mol Catal A: Chem**, 109, 37-44, 1996.
- ◆ SERUYA, H. **Óleos Vegetais**. In: XXXI Congresso Brasileiro de Química. Curso. Recife; [s.n.]; 1991.
- ◆ SHARMA, Y.C.; SINGH, B. Development of biodiesel: Current scenario, **Renew Sustain Energy Rev**, 13, 6-7, 1646-1651, 2009.
- ◆ SHIMADA, Y.; WATANABE, Y.; SAMUKAWA, T.; SUGIHARA, A.; NODA, H.; FUKUDA, H.; TOMIAGA, Y. Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase, **J Amer Oil Chem Soc.**; 76, 789-793, 1999.
- ◆ SILVA, C.T.; JUNIOR, P.L.S.; REZENDE, M.J.C.; PINTO, A.C.; LACHTER, E.R. **Uso de KF como catalisador na produção de biodiesel**, In: anais do XX SICAT, Gramado-RS, 2006.
- ◆ SING, K.S.W.; EVERET, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIERTOTTI, R.A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gás/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, **Pure & Appl Chem**, 57, 4, 603-619, 1985.
- ◆ SOARES, S.M.; LUNA, F.J.; da CRUZ, R S.; **Produção de biodiesel usando MgO modificado como catalisador**, In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia em Biodiesel, Brasília, 2006.

- ◆ SOUMANOU, M.M.; BORNSCHEUER, U.T. Improvement in lipase-catalyzed synthesis of fatty acid methyl esters from sunflower oil, **Enzyme Microb. Technol.**, 2003, 33, 97-103, 2003.
- ◆ SRINIVAS, D.; SRIVASTAVA, R.; RATNASAMY, P., Transesterification over titanosilicate molecular sieves, **Catal Today**, 96, 127-133, 2004.
- ◆ Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels, ASTM D6751-08.
- ◆ SUAREZ, P.A.Z., MENEGHETTI, S.M.P., 70º Aniversário do Biodiesel em 2007: Evolução Histórica E Situação Atual no Brasil, **Quím Nova**, 30, 8, 2068 – 2071, 2006.
- ◆ SUPPES, G.J.; DASARI, M.A.; DOSKOCIL, E.J.; MANKIDY, P.J.; GOFF, M.J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts, **Appl Catal A: General**, 257, 213-223, 2004.
- ◆ TASHTOUSH, G.; AL-SHYOUKH, A. O. Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace, **Appl. Therm. Eng.**, 23, 285-293, 2003.
- ◆ TEIXEIRA, C.M. **Microalga como matéria-prima para a produção de biodiesel**, In: Congresso Brasileiro de Biodiesel, Brasília, 2006.
- ◆ TSAI, W.T., LIN, C.C., YEH, C.W. An analysis of biodiesel fuel from waste edible oil in Taiwan, **Ren Sus Energy Rev.** 11, 838-857, 2007.
- ◆ VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, **Bioresour. Technol**, 92, 297-305, 2004
- ◆ VOLHARDT, K.P.C.; SCHORE, N. E.; Química Orgânica: estrutura e função, Bookman, Porto Alegre, 2004.
- ◆ WANG, L.; YANG, J. Transesterification of soybean oil nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol, **FUEL**, 86, 328-333, 2007.
- ◆ XIE, W.; HUANG, X. Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst, **Catal Letters**, 107, 1-2, 53-59, 2006.
- ◆ XIE, W.; HUANG, X.; LI, H. Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst, **Bioresour techn**, 98, 936-939, 2007.
- ◆ XIE, W.; LI, H. Alumina-supported potassium iodide as heterogeneous catalyst for biodiesel from soybean oil, **J Mol Catal A: Chem**, 255, 1-9, 2006.
- ◆ ZABETI, M.; DAUD, W.M.A.W.; AROUA, M.K. Activity of solid catalyst for biodiesel production: a review, **Fuel Proces Techn**, 90, 770-777, 2009.

- ◆ ZHANG, Y.; DUBE, M.A.; McLEAN, D.D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil 1. process design and technological assessment, **Bioresource Techn**, 89, 1-6, 2003.

ANEXOS

ANEXO I

4- Metodologia

O MCM-41 e MgO também foram impregnados de acordo com as condições descritas anteriormente com os seguintes sais: Li_2CO_3 (Vetec), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec), $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Vetec).

4.1.1.2. Peneira molecular mesoporosa com sítios básicos $(\text{IA})_x(\text{IIA})_y\text{AlO}_z$

Uma solução de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH- Sigma-Aldrich) 40%, foi diluída com uma quantidade apropriada de água para se obter a relação molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 23 em todas as preparações. Acetatos (Vetec) dos elementos IIA (Ba e Mg) foram dissolvidos, formando soluções aquosas que foram adicionadas a uma solução de isopropanol contendo $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (Sigma-Aldrich) na relação molar (i-propanol/ Al_2O_3) de 10 em todas as preparações, sob agitação magnética a 22°C. A mistura monofásica foi agitada a 22°C até a produção de um gel (2 h), que foi envelhecido por 16 h a 22°C. O gel foi seco a 100°C por 2 h e então calcinado a 550°C por 5 h em ar sintético. O material calcinado tem a mesma composição do gel precursor. Foram selecionados os catalisadores com as seguintes composições: $\text{Li}/\text{Al}= 0,30$; $\text{Ba}/\text{Al}= 0,05$; $\text{TPAOH}/\text{Al}= 0,30$ e $\text{Li}/\text{Al}= 0,30$; $\text{Mg}/\text{Al}= 0,05$; $\text{TPAOH}/\text{Al}= 0,05$, pois apresentavam maior basicidade (Flego *et al.*, 2004).

4.1.1.3. Coprecipitação de Mg/La (3:1); Mg/Al (1:1 e 2:1) Ca/Mg (1:1) e Ca/Zn (1:1 e 1:2)

A 100 mL de mistura aquosa contendo os nitratos nas proporções molares pré-definidas, acrescentou-se vagarosamente 100 mL de uma solução 0,2 mol/L de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. A solução foi agitada a temperatura ambiente. O pH da solução foi mantido entre 7-8 pela adição vagarosa por 1h de uma solução 35% de NH_4OH . A solução foi agitada por 3 h a 40°C (para eliminação de NH_3), posteriormente filtrada e lavada até o pH 7. Secou-se o sólido obtido por 12 h a 105°C e calcinou-se a 400°C por 3 h.

5- Resultados e discussão

5.1.3- Peneira molecular mesoporosa

A peneira molecular mesoporosa do tipo (IIA)yAlOz foi selecionada devido às suas propriedades básicas, de acordo com a literatura. No trabalho desenvolvido por Flego *et al.* (2004), vários elementos da família IA e IIA foram testados. Os que apresentaram maior basicidade foram Li/Al₂O₃-Ba/Al₂O₃ e Li/Al₂O₃-Mg/Al₂O₃. A basicidade total destes catalisadores foi de 339 e 499 μmol/g, respectivamente. O diâmetro de poros obtido foi de 65 a 80 Å, o que caracteriza os materiais como mesoporosos.

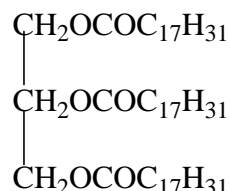
5.1.4- Coprecipitação

Os catalisadores obtidos pela coprecipitação oxidante foram testados na conversão do óleo de soja a biodiesel. Selecionou-se catalisadores que fossem preparados à base de cálcio, visto que este apresentou maior atividade catalítica até o momento, além do magnésio, pelas suas características básicas. Porém, em vários dos catalisadores preparados não houve a formação do biodiesel, pois não verificou-se pelos espectros de RMN-¹H o sinal referente a ésteres metílicos em 3,6 ppm. Somente o catalisador Mg/La apresentou sinal de obtenção de metil ésteres, porém com uma conversão muito baixa, em torno de 0,08%. Outros catalisadores, também preparados por este método, foram empregados na reação de esterificação. Os catalisadores Mg/Al e Ca/Zn, cujas AE foram, respectivamente, em torno de 150 e 8 m²/g, apresentaram na reação de esterificação conversões obtidas foram em torno de 50%, chegando a 60% para os catalisadores à base de cálcio.

ANEXO II

- Cálculo da massa de metanol para a transesterificação

De acordo com a tabela 3, percebe-se que o ácido graxo em maior concentração no óleo de soja é o ácido linoleico (C18:2), desta forma o triacilglicerídeo (TG) terá a fórmula estrutural de acordo com a figura abaixo:



Com MM= 878 g/mol

Desta forma os cálculos para fins reacionais, foram efetuados da seguinte forma, sabendo que usou-se 30,0 g de massa de óleo de soja:

$$1 \text{ mol de TG} \quad \text{_____} \quad 3 \text{ mols de Metanol}$$

$$876,0 \text{ g} \quad \text{_____} \quad 3 \cdot 32,0\text{g}$$

$$30,0 \text{ g} \quad \text{_____} \quad x \quad \quad x = 3,3 \text{ g de metanol, isto para a relação } 1:3$$

de óleo de soja e metanol, como usou-se no trabalho 1:6 a massa de metanol usada foi de 6, 56g.

- Cálculo da massa de metanol para a esterificação

Sabendo-se que o ácido oléico apresenta fórmula molecular $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ e massa molecular de 282,5 g, determinou-se a massa de metanol, sendo que a relação reacional ácido graxo: álcool empregada foi de 1:2. E a relação estequiométrica é de 1:1. E a massa de ácido oléico empregada foi de 20,0 g.

$$1 \text{ mol de ácido oléico} \quad \text{_____} \quad 1 \text{ mol de metanol}$$

$$282,5 \text{ g} \quad \text{_____} \quad 32,0 \text{ g}$$

$$20,0 \text{ g} \quad \text{_____} \quad y \quad \quad y = 2,3 \text{ g de metanol, para a proporção } 1:2, \text{ foi usada}$$

4,5 g de metanol.