



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE
CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

Aluna: MÔNICA CASTELO GUIMARÃES ALBUQUERQUE

Orientador: CÉLIO LOUREIRO CAVALCANTE JR.

Co-Orientadores: DIANA CRISTINA SILVA DE AZEVEDO (UFC)

PEDRO JESUS MAIRELES TORRES (Univ. de Málaga–Espanha)

FORTALEZA-CE
2008

MÔNICA CASTELO GUIMARÃES ALBUQUERQUE

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE
CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO
DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

FORTALEZA-CE
2008

A311s Albuquerque, Mônica Castelo Guimarães
Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos para a
produção de biocombustíveis [manuscrito] / Mônica Castelo Guimarães
Albuquerque
130 f. : il. color. ; enc.

Orientador: Célio Loureiro Cavalcante Júnior
Co-orientadores: Diana Cristina Silva de Azevedo e Pedro Jesus Maireles-
Torres
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Pós-Graduação em
Química, Fortaleza, 2008

1. Catálise heterogênea 2. Biodiesel 3. SBA - 15 4. Catalisadores
I. Cavalcante Júnior, Célio Loureiro (orient.) II. Azevedo, Diana Cristina Silva de
(co-orient.) III. Maireles-Torres, Pedro Jesus (co-orient.)
IV. Universidade Federal do Ceará – Doutorado em Química V. Título

CDD 546

"Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende."

(Leonardo da Vinci)

À minha família, em especial ao meu marido
Raudson, aos meus filhos **Diego** e **Alina** e
aos meus afilhados **Davi**, **Gabriela** e **Sophia**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a **Deus**, por ter me dado forças suficiente para concluir mais esta etapa, por todas as graças a mim concedidas e por seu infinito amor.

A toda minha família, em especial aos meus pais **Roberto e Elisa** que sempre estiveram me apoiando e dando forças nas horas em que mais precisei tornando possível assim que eu levasse adiante meus estudos e aos meus irmãos **Roberto Jr. e Renato**, que colaboraram bastante para o meu sucesso.

Aos Professores **Célio L. Cavalcante Jr. e Diana Cristina S. Azevedo** não apenas pela grande orientação prestada no decorrer deste trabalho, mas, sobretudo pelo constante incentivo, apoio e amizade.

Ao Professor **Enrique** Rodríguez-Castellon e sua amável esposa **Estrella**, pela acolhida, atenção e todo apoio a mim prestados em Málaga-ES durante a minha estadia no doutorado “sanduíche”.

Aos Professores José Santamaría-González (**Pepe**) e Josefa M. Mérida-Robles (**Pepi**) pela dedicação prestada durante toda parte experimental realizada na Universidade de Málaga e em especial ao professor **Pedro J. Maireles-Torres** não apenas por sua imensa disponibilidade, incentivo, apoio e amizade, mas, sobretudo por sua valiosa orientação e contribuição ao longo de todo este trabalho.

Aos Professores do Depto. de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, em especial à professora. **Regina Célia M. de Paula** pela grande contribuição para a minha formação científica.

Aos Professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química da UFC que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão desta tese.

A todos que fizeram ou fazem parte do Grupo de Pesquisas em Separação por Adsorção - **GPSA**, em especial às mais que amigas **Artemis, Andréa e Janne** por todo companheirismo, apoio, sinceridade, cumplicidade e força em todos os momentos.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química Inorgânica e Cristalografia da Universidade de Málaga, em especial ao técnico de laboratório

Antônio **Morales** por sua ajuda e disponibilidade irrestritas e aos demais técnicos (Maria del Valle, Maria Àngele, Laura, Pedro, Augusto, etc.) responsáveis pela execução de algumas análises de caracterização, que muito contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos do Laboratório de Catálise da Universidade de Málaga (Ramón, Toñi Álvaro e Manolo) em especial às grandes amigas que fiz, **Ana, Cristina, Lucia e Marta** que formam as “chicas de la ONU” (como fomos carinhosamente apelidadas), com as quais tive o grande prazer de conviver e vivenciar momentos únicos que levarei por toda a minha vida.

A todos os meus amigos com os quais pude contar ao longo desta caminhada especialmente às amigas **Juliana Bezerra, Juliana Pessoa e Louise** que me deram muita força e apoio em momentos cruciais durante a minha estadia na Espanha e com as quais sei que posso contar sempre.

À PETROBRAS, principalmente ao Engenheiro **João Augusto** Paiva pelo constante apoio durante toda a minha vida profissional.

À TECBIO, na pessoa do Engenheiro **Expedito J. S. Parente Jr.** pelo incentivo, apoio e interesse no tema aqui estudado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Banco do Nordeste-ETENE/FUNDECI (BNB), pelos auxílios financeiros concedidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço **especialmente** ao meu marido, **Raudson**, por ter assumido sozinho durante quase um ano, que estive fora em virtude dos meus estudos doutorais, os cuidados com nosso filho, sempre compreendendo e me estimulando a continuar. Agradeço também por estar sempre ao meu lado, me apoiando nos momentos mais difíceis, me alegrando nos momentos de tristeza, partilhando comigo cada conquista e, principalmente pelo seu amor, amizade, companheirismo e cumplicidade. Agradeço ainda aos meus queridos filhos **Diego e Alina**, frutos de um amor sincero e verdadeiro, por terem suportado meus inúmeros momentos de ausência, pela alegria que irradiam e, sobretudo pelo amor que me transmitem.

RESUMO

O Biodiesel é industrialmente produzido através de reação homogênea de transesterificação de óleos vegetais na presença de espécies básicas como catalisadores. Entretanto, neste processo há a necessidade de purificação da fase éster e remoção da base após a reação. Neste trabalho, diferentes catalisadores básicos heterogêneos, tais como óxido de cálcio (4-20%) suportado sobre a sílica mesoporosa SBA-15 e catalisadores de óxidos MgAl e MgCa com diferentes relações molares (3-24) Mg/Ca e Mg/Al, foram sintetizados e avaliados em reações de transesterificação. As propriedades texturais e a caracterização estrutural dos catalisadores foram determinadas pelas técnicas de DRX, XPS, FT-IR, MEV e adsorção- dessorção de N₂ a -196°C. A basicidade foi estudada mediante técnicas de TPD-CO₂ e decomposição de isopropanol. A atividade catalítica foi avaliada em reações de transesterificação do butirato de etila com metanol, algumas variáveis da reação foram otimizadas e o catalisador mais ativo foi testado na produção de biodiesel a partir dos óleos de mamona e girassol. Para a série de catalisadores mesoporosos, a amostra com 14% de CaO em SBA-15 foi o catalisador mais ativo na transesterificação do butirato de etila com metanol a 60°C e pressão atmosférica. A maior atividade na produção de biodiesel foi observada para o catalisador SBA15-14CaO apresentando valores de conversão de 65,7% e 95% para os óleos de mamona e girassol após 1 e 5h de tempo de reação, respectivamente. Para os catalisadores de óxidos MgAl e MgCa, os catalisadores de MgCa mostraram-se mais ativos que os MgAl para a transesterificação do butirato de etila. Em reação com óleo de girassol, foi observado para o catalisador MgCa₃ uma conversão de 92% a uma relação molar metanol:óleo de 12, temperatura de reação de 60°C e 2,5% em peso de catalisador no meio reacional.

Palavras-chave: Catálise heterogênea; SBA-15; óxidos metálicos; MgAl; MgCa; biodiesel ; transesterificação; óleo de mamona; óleo de girassol.

ABSTRACT

Biodiesel is industrially produced by homogeneous transesterification of vegetable oils in the presence of basic species. However, removal of the base after reaction is a major problem, since purification of the ester phase is needed. In this study, different heterogeneous catalysts, based on calcium oxide (4-20%) supported on mesoporous SBA-15 silica, and MgAl and MgCa oxides with different Mg/Ca and Mg/Al molar ratios (3-24), have been synthesized, characterized and evaluated in transesterification reactions. Their textural and structural characterizations were carried out using XRD, XPS, FT-IR, SEM and N₂ sorption at -196°C. Their basicities were studied by CO₂-TPD and isopropanol catalytic decomposition. Their catalytic activities was evaluated for the transesterification reaction of ethyl butyrate with methanol, and several reaction parameters were optimized. The most active catalysts were tested in biodiesel production from castor and sunflower oils. The sample with a 14 wt% of CaO in SBA-15 was the most active catalysts in the transesterification of ethyl butyrate with methanol at 60°C and atmospheric pressure. For the MgAl and MgCa oxide catalysts, MgCa mixed oxides were more active than MgAl in the same system. The highest activity in biodiesel production was found for SBA15-14CaO as 65,7% and 95% for castor and sunflower oils after reacting for 1 and 5h, respectively. In the case of MgAl and MgCa oxides catalysts, sunflower oil conversion of 92% was achieved with methanol:oil molar ratio of 12, reaction temperature of 333 K and 2.5 wt% of MgCa₃ catalyst.

Keywords: Heterogeneous catalysts; SBA-15; mixed oxides; MgAl; MgCa; biodiesel; transesterification; castor oil; sonflower oil

LISTA DE FIGURAS

Descrição	Pág.
Figura 2.1: Dependência externa de fontes energia do Brasil [33].	8
Figura 2.2: Percentual de participação das fontes renováveis e não-renováveis nas matrizes energéticas do Brasil, países da OECD e no mundo em 2005 e 2006 [33].	9
Figura 2.3: Média dos impactos de emissão do uso biodiesel em motores diesel [46].	12
Figura 2.4: Reação de transesterificação de óleo vegetal	23
Figura 3.1 – Formas estruturais cristalinas mais comuns dos materiais da família M41S: A – hexagonal (H_1), B – cúbica (V_1) e C – lamelar (L) [116].	31
Figura 3.2 – Mecanismo de síntese do material SBA-15 a partir de copolímero [28].	31
Figura 3.3: Fluxograma de síntese do suporte SBA-15 [125].	34
Figura 3.4: Esquema de impregnação do suporte pelo método do volume incipiente.	35
Figura 4.1: Fluxograma de síntese dos catalisadores de óxidos mistos.	39
Figura 5.1: Esquema do processo de dessorção termo-programada de CO_2	47
Figura 6.1: Ilustração do reator catalítico utilizado nas reações de transesterificação.	51
Figura 6.2: Curva de calibração empregada para os cálculos das conversões das reações.	51
Figura 7.1: DRX a baixo ângulo do suporte SBA-15 (a) calcinado a $550^\circ C$ (b) calcinado a $800^\circ C$ e (c) do catalisador SBA15-14CaO calcinado a $800^\circ C$.	57
Figura 7.2: DRX a alto ângulo do CaO suportado sobre SBA-15 e calcinado a $800^\circ C$ (a). SBA15-4CaO, (b) SBA15-6CaO, (c) SBA15-8CaO, (d) SBA15- 14CaO e (e) SBA15-20CaO (figura inserida: SBA15-14CaO calcinado a $550^\circ C$ (abaixo) e $800^\circ C$ (acima)).	58
Figura 7.3 Microscopias eletrônicas de varredura de amostras do suporte SBA-15 (a) e do catalisador SBA15-14CaO(b).	59
Figura 7.4: Espectro fotoeletrônico (XPS) geral do catalisador SBA15-14CaO.	60
Figura 7.5: Regiões do catalisador SBA15-14CaO monitoradas por XPS, (a) Si2p; (b) O1s; (c) Ca2p e (d) C1s.	61

- Figura 7.6: (a) Comparação da relação molar superficial determinada por XPS e os valores determinados por ICP em três diferentes regiões de cada catalisador sintetizado. (b) Evolução das concentrações atômicas de Ca e Si em função da profundidade do catalisador após decaipagem com Ar^+ . 62
- Figura 7.7: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e distribuição de tamanho de poros determinada pelo método de Cranston e Inkley do suporte SBA-15 e do catalisador suportado SBA15-14CaO 63
- Figura 7.8: Espectros de FTIR do suporte SBA-15 e dos catalisadores de CaO suportados. 64
- Figura 7.9: Dessorção termo programada de CO_2 dos catalisadores sintetizados, (a) SBA15-4CaO, (b) SBA15-6CaO, (c) SBA15-8CaO, (d) SBA15-14CaO e (e) SBA15-20CaO. 65
- Figura 7.10: Curva de Calibração para estimativa da quantidade CO_2 dessorvido. 66
- Figura 7.11: Conversão da reação de transesterificação do butirato de etila com metanol a diferentes temperaturas de ativação (velocidade de agitação, 1250rpm; quantidade de catalisador, 62mg; relação molar metanol:butirato de etila, 4:1; temperatura da reação 60°C e tempo de reação, 1h). 67
- Figura 7.12: Conversão da reação de transesterificação do butirato de etila com metanol a diferentes velocidades de agitação (temperatura de ativação do catalisador, 800°C; temperatura da reação, 60°C; quantidade de catalisador, 62mg; relação molar metanol:butirato de etila, 4:1; e tempo de reação, 1h). 68
- Figura 7.13: Conversão da reação de transesterificação do butirato de etila com metanol a diferentes temperaturas de reação (temperatura de ativação do catalisador, 800°C; velocidade de agitação, 1250rpm; quantidade de catalisador, 62mg; relação molar metanol:butirato de etila, 4:1; e tempo de reação, 1h). 69
- Figura 7.14: Superfície de resposta para o modelo. 70
- Figura 7.15: Comparação entre a catálise homogênea e a heterogênea (a) expresso em termos de conversão e (b) expresso em gramas de fase ativa. 73
- Figura 7.16: Conversão do catalisador SBA15-14CaO na reação de transesterificação com metanol e óleo de mamona para duas diferentes razões molares. (temperatura de ativação do catalisador, 800°C K; velocidade de agitação, 1250 rpm, quantidade de catalisador, 1%; temperatura da reação, 60°C K e tempo de reação, 1 h). 74
- Figura 7.17: Conversão do catalisador SBA15-14CaO na transesterificação do óleo de mamona com diferentes quantidades de catalisador (relação molar metanol:TG, 12:1; temperatura de ativação do catalisador, 800°C; velocidade de agitação, 1250rpm e temperatura de reação, 60°C). 75

Figura 7.18: Difração de raios-X dos catalisadores de óxidos mistos de MgAl calcinados a 500°C.	76
Figura 7.19: Difração de raios-X dos catalisadores de óxidos mistos de MgCa calcinados a 800°C.	77
Figura 7.20: Microscopia eletrônica de varredura dos diferentes catalisadores de óxidos metálicos.	78
Figura 7.21: Região de O 1s das análises XPS dos catalisadores de óxidos MgAl e MgCa.	80
Figura 7.22: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos catalisadores mássicos testados neste estudo (a) HTcom, (b)MgAl e (c) MgCa.	80
Figura 7.23: Distribuição de tamanho de poros dos catalisadres mássicos determinada pelo método de Cranston e Inkley [140] (a) HTcom, (b)MgAl e (c) MgCa.	82
Figura 7.24: Espectros de FT-IR dos diferentes catalisadores de óxidos mistos de MgCa.	83
Figura 7.25: Dessorção termo programada de CO ₂ dos catalisadores mássicos.	84
Figura 7.26: Resultados da reação catalítica de isopropanol (temperatura da reação: 350°C; quantidade de catalisador: 30mg; fluxo total (He/isopropanol): 25mL/min.; fluxo de isopropanol: 7,5% em volume.	85
Figura 7.27: Conversão da reação de transesterificação do butirato de etila com metanol; temperatura de ativação 800°C para óxidos de MgCa, 500°C para óxidos de MgAl e Htcom; velocidade de agitação, 1250rpm; quantidade de catalisador, 62mg; relação molar metanol:butirato de etila, 4:1; temperatura da reação, 60°C; tempo de reação, 1h.	86
Figura 7.28: Evolução da conversão da reação metanólica do óleo de girassol com o tempo de reação (temperatura de ativação = 800°C para MgCa3 e 500°C para MgAl6 e HTcom; velocidade de agitação = 1250rpm; razão molar metanol:óleo de girassol = 12:1; temperatura de reação = 60°C).	88

LISTA DE TABELAS

Descrição	Pág.
Tabela 2.1. Algumas matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.	12
Tabela 2.2: Especificação do Biodiesel B100 [102].	18
Tabela 5.1: Condições de trabalho da análise de DRX.	41
Tabela 7.1: Análise de CHN do suporte mesoporoso SBA-15.	56
Tabela 7.2: Resultados da análise de ICP-AES.	58
Tabela 7.3: Energias de ligação (eV) do suporte e dos catalisadores.	60
Tabela 7.4: Parâmetros texturais dos catalisadores ativados a 800°C.	63
Tabela 7.5: Quantidade dessorvida de CO ₂ no estudo de TPD-CO ₂ .	66
Tabela 7.6: Matriz experimental para o planejamento fatorial	70
Tabela 7.7: Análise estatística do planejamento fatorial 2 ³ .	71
Tabela 7.8: Resultados da reação de transesterificação com óleo de girassol	73
Tabela 7.9: Análise de CHN dos catalisadores mássicos.	75
Tabela 7.10: Energias de ligação (eV) dos catalisadores.	79
Tabela 7.11: Propriedades texturais dos catalisadores de óxido MgAl e MgCa.	81

LISTA DE REAGENTES

Os reagentes químicos empregados na síntese, caracterização e testes catalíticos dos materiais avaliados neste estudo estão descritos na tabela abaixo. Todos os gases utilizados foram fornecidos pelos fabricantes Air Liquid, White Martins ou Linde em grau de alta de pureza.

Reagente	Marca	Pureza
P-123 (polietilenoglicol-polipropilenoglicol-polietilenoglicol)	Aldrich	-
Ácido Sulfúrico	Prolabo	95%
Pastilhas de NaOH	Scharlau	-
Solução de Silicato de Sódio	Aldrich	99%
Acetato de Cálcio	Aldrich	95%
Nitrato de Cálcio	Aldrich	95%
Nitrato de Magnésio	Aldrich	95%
Nitrato de Alumínio	Aldrich	95%
Carbonato de Sódio	Aldrich	95%
Ácido Nítrico	Aldrich	95%
KBr	Aldrich	95%
Butirato de Etila	Aldrich	99%
Metanol	Alfa Aesar	99%
Diclorometano P.A.	Cronoline	99,5%
N-hexadecano	VETEC	99%
Hexano	Millinckrodt	99%
Ácido clorídrico P.A.	VETEC	99,5%

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE REAGENTES	vii
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
I.2. Objetivos	5
CAPÍTULO II – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
II.1. Energias Renováveis	8
II.1.1. Biocombustíveis	9
II.1.1.1. <i>Biocombustível ao Longo da História</i>	10
II.2. Biodiesel	11
II.2.1. Matérias Primas	12
II.2.1.1. <i>Gordura Animal</i>	13
II.2.1.2. <i>Óleo Vegetal</i>	14
II.2.1.3. <i>Óleos Residuais</i>	17
II.2.2. Qualidade do Biodiesel	17
II.2.3. Processos de Produção	21
II.2.3.1. <i>Fatores que Influenciam na Reação de Transesterificação</i>	23
II.2.4. Catálise	25
II.2.4.1. <i>Catálise homogênea</i>	25
II.2.4.1. <i>Catálise heterogênea</i>	26
CAPÍTULO III – SBA-15	30
III.1. Introdução	31
III.2. Síntese do Suporte Sílica tipo SBA-15	33
III.3. Preparação dos Catalisadores Suportados	35
CAPÍTULO IV – CATALISADORES DE ÓXIDOS METÁLICOS	36
IV.1. Síntese dos Catalisadores Mássicos	38

CAPÍTULO V – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	40
V. 1. Difração de Raios-X (DRX).....	41
V.2. Análise Elementar (H, C, N).....	43
V.3. Análise Química via Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES).....	43
V.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
V.5. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).....	44
V.6. Adsorção e Dessorção de Nitrogênio a -196°C.....	45
V.7. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR).....	46
V.8. Termodesorção Programada de CO ₂ (TPD-CO ₂).....	47
V.9. Decomposição Catalítica de 2-propanol a 350°C.....	48
CAPÍTULO VI – TESTES CATALÍTICOS	49
VI.1. Reação Catalítica de Transesterificação do Butirato de Etila	50
VI.1.1. Condições da Reação de Transesterificação.....	52
VI.2. Reações de Transesterificação com Óleo Vegetal	52
CAPÍTULO VII – RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
VII.1. Catalisadores Mesoporosos.....	55
VII.1.1. Caracterização dos catalisadores.....	55
VII.1.1.1. Análise Elementar.....	55
VII.1.1.2. Difração de Raios-X (DRX).....	56
VII.1.1.3. Análise Química via Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Individualmente Acoplado (ICP-AES).....	58
VII.1.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	59
VII.1.1.5. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS).....	59
VII.1.1.6. Adsorção-dessorção de Nitrogênio a -196°C.....	62
VII.1.1.7. Infravermelho (FTIR).....	64
VII.1.1.8. Dessorção Termo Programada de CO ₂ (TPD-CO ₂).....	65
VII.1.2. Ensaio Catalítico.....	66
VII.1.2.1. Reação de Transesterificação do Butirato de Etila.....	67
VII.1.2.2. Reação de Transesterificação com Óleo Vegetal.....	73

VII.2. Catalisadores Mássicos de óxidos MgAl e MgCa.....	75
VII.2.1. Caracterização dos catalisadores.....	75
VII.2.1.1. <i>Análise Elementar</i>	75
VII.2.1.2. <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	76
VII.2.1.3. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	77
VII.2.1.4. <i>Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)</i>	78
VII.2.1.5. <i>Adsorção-dessorção de Nitrogênio a -196°C</i>	80
VII.2.1.6. <i>Infravermelho (FTIR)</i>	82
VII.2.1.7. <i>Dessorção Termo Programada de CO₂ (TPD-CO₂)</i>	83
VII.2.1.8. <i>Decomposição catalítica de 2-propanol</i>	84
VII.2.2. Ensaio Catalítico.....	85
VII.2.2.1. <i>Reação de Transesterificação do Butirato de Etila</i>	85
VII.2.2.2. <i>Reação de Transesterificação com Óleo Vegetal</i>	87
CAPÍTULO VIII – CONCLUSÕES	89
VIII.1. Sugestões para trabalhos futuros.....	91
CAPÍTULO IX – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
APÊNDICES	107
Apêndice A.....	108
Apêndice B.....	129

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO

I. INTRODUÇÃO

O provável fim dos recursos energéticos provenientes dos combustíveis fósseis e o problema das mudanças climáticas (aquecimento global) fazem com que surjam cada vez mais, iniciativas para potencializar o uso das energias renováveis. Neste contexto, os biocombustíveis obtidos a partir de espécies vegetais e/ou animais estão adquirindo um papel relevante como alternativas aos combustíveis derivados do petróleo.

O biodiesel, combustível não derivado do petróleo, possui combustão mais limpa a partir de matéria-prima renovável, consistindo de metil ésteres de ácidos graxos (FAME) ou etil ésteres de ácidos graxos (FAEE), derivados da transesterificação de triglicerídeos com metanol ou etanol, respectivamente, na presença de um catalisador adequado [1-3].

Atualmente, o custo da produção de biodiesel (sem subsídios de impostos) não é competitivo com o diesel proveniente do petróleo, devido principalmente ao custo da matéria-prima e do seu processamento. O processo de produção de biodiesel via transesterificação é realizado majoritariamente na presença de catalisadores básicos homogêneos, tais como alcoxídeos de sódio e potássio. A produção de biodiesel via reação homogênea necessita de etapas de lavagem para eliminar os subprodutos da reação (glicerina e sabão) e restos de catalisador [1,4]. Neste contexto, diferentes grupos de pesquisa em todo o mundo vêm propondo o uso da catálise heterogênea em reações metanólicas [5-14].

O uso de catalisadores heterogêneos poderia potencialmente reduzir os custos da produção de biodiesel, tornando-o competitivo em relação ao diesel fóssil, já que simplificaria o tratamento dos produtos da reação (separação e purificação) e não haveria a formação de sabões decorrente da neutralização dos ácidos graxos livres ou da saponificação dos triglicerídeos [15]. Dentre as vantagens do processo de catálise heterogênea, podem-se citar: a) fácil reutilização do catalisador sólido, sem necessidade de neutralização e/ou separação que gerem resíduos; b) o tempo de reação pode ser menor e a velocidade de conversão alta e c) a possível utilização de matérias primas de menor qualidade e, conseqüentemente, menor custo. Em contraste, sabe-se que os processos de transesterificação via catálise heterogênea necessitam de condições

reacionais mais severas, como altas temperaturas, para que a reação seja realizada em um tempo que seja competitivo com o processo homogêneo.

De acordo com a legislação brasileira, o uso do biodiesel misturado ao diesel B2 (2% de biodiesel no diesel mineral) vem sendo utilizado com autorização desde o ano de 2005 e este teor passou a ser obrigatório a partir de 2008. Uma proporção de B5 passará a ser obrigatória em 2010 e está ainda prevista alteração deste teor para 8%. É preciso então, para atender a futura demanda de consumo do biodiesel, que se tenha otimizado seu processo de obtenção, diminuindo os custos operacionais e aumentando a qualidade do produto.

Pinto et al. [16] publicaram recentemente um trabalho de revisão a respeito dos diferentes sistemas catalíticos heterogêneos empregados em processos de transesterificação. Nestes sistemas foram citados como catalisadores heterogêneos: enzimas, guanidinas suportadas sobre polímeros orgânicos, compostos metálicos alcalinos, entre outros. Os catalisadores básicos heterogêneos clássicos, em que o sólido contém sítios básicos de Lewis ou de Brønsted, têm sido os mais estudados para reações de transesterificação de triglicerídeos, em particular, óxidos, hidróxidos e alcoóxidos de metais alcalinos terrosos [7,17].

Os catalisadores heterogêneos mais estudados para a transesterificação são os óxidos metálicos, entretanto estes apresentam problemas devido a sua fácil carbonatação e sua lixiviação parcial no meio de reação. Dentre os óxidos metálicos básicos, a aplicação dos derivados de hidróxidos de camada dupla (LDH) vem sendo extensivamente estudada em diferentes sistemas catalíticos [18-20]. Neste contexto, os sítios básicos calcinados de hidrotalcitas Mg-Al exibem forças suficientes para serem aplicados em reações de transesterificação [10,21-23].

Peterson e Scarrah [17] estudaram óxidos de Ca e Zn puros e suportados sobre Al_2O_3 , SiO_2 e MgO como catalisadores na metanólise do óleo de colza, verificando que a atividade do óxido de cálcio foi inferior ao deste suportado sobre Al_2O_3 e MgO , sendo as quantidades de metil éster nos produtos de reação, muito maiores para catalisadores suportados em alumina. O óxido de cálcio (CaO) foi estudado em processos catalíticos para obtenção de biodiesel, entretanto a fração solúvel deste faz com que a contribuição da reação homogênea não possa ser desprezada [14,24,25].

Portanto o óxido de cálcio, apesar de ser muito ativo em reações metálicas de transesterificação de triglicerídeos, se lixívia no meio reacional. Para minimizar a lixiviação do óxido de cálcio e facilitar sua dispersão, no presente trabalho, o CaO foi suportado sobre um sólido inorgânico de alta superfície específica e em um catalisador mássico de óxido misto com MgO. Dentre os suportes inorgânicos mais empregados na última década, se encontram os materiais mesoporosos sintetizados com o uso de agentes direcionadores de estrutura, que formam estruturas do tipo cristal líquido [26,27].

A SBA-15 é uma peneira molecular de sílica sintetizada a partir do copolímero poli(etilenoglicol)-poli(propilenoglicol)-poli(etilenoglicol), denominado P-123, com a utilização de direcionadores estruturais. Este catalisador contém mesoporos de arranjos hexagonais uniformes e paredes espessas, o que proporcionam uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica que a sílica mesoporosa convencional MCM-41 [28-31]. Possui também microporos que são formados pela penetração do óxido de etileno, proveniente do surfactante P-123, nas paredes da sílica [32]. Os agentes direcionadores de estruturas utilizados para a síntese da SBA-15 são relativamente mais baratos, não tóxicos e biodegradáveis, quando comparados aos usados na preparação do MCM-41 [27,28].

Para o desenvolvimento deste trabalho foram preparados dois tipos de catalisadores, mesoporosos e catalisadores mássicos de óxidos mistos. Sintetizou-se o suporte mesoporoso SBA-15, o qual foi posteriormente impregnado com diferentes quantidades de óxido de cálcio. Na categoria de catalisadores mássicos foi feita a síntese de catalisadores de óxidos mistos de magnésio/cálcio e magnésio/alumínio. Estes catalisadores foram preparados com diferentes razões molares MgO:CaO e MgO:AlO.

I.1. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar, caracterizar e testar catalisadores heterogêneos mássicos de óxidos mistos e mesoporosos para aplicação na reação de transesterificação de óleos vegetais, em particular do óleo de mamona e girassol, visando à produção de biodiesel. Para atingir o objetivo geral, foram propostos inicialmente os seguintes objetivos específicos:

- ❖ Sintetizar catalisadores mássicos heterogêneos de óxidos metálicos e mesoporosos do tipo SBA-15 com metais suportados visando à aplicação à reação de transesterificação;
- ❖ Caracterizar química e estruturalmente os catalisadores sintetizados;
- ❖ Medir propriedades catalíticas dos sólidos obtidos na reação de transesterificação;
- ❖ Melhorar as condições da reação de transesterificação com óleo de mamona e/ou girassol usando os catalisadores heterogêneos sintetizados;
- ❖ Comparar entre a eficiência do catalisador industrialmente utilizado e os obtidos neste trabalho;

Diante das observações acima expostas, este estudo mostra a sua relevância não apenas pela inovação de aplicabilidade industrial, mas também pela contribuição para a formação de um grupo de excelência na área de estudos em catálise heterogênea e biocombustíveis na região Nordeste.

Este trabalho está compreendido de nove capítulos e dois apêndices, sendo o primeiro capítulo uma introdução ao assunto. O capítulo II é destinado à fundamentação teórica, onde são abordados aspectos como energias renováveis, biocombustíveis, processo de obtenção do biodiesel bem como as matérias-primas utilizadas. No capítulo III são tratados assuntos referentes aos materiais mesoporosos com ênfase na SBA-15. Da mesma forma, os assuntos referentes aos catalisadores mássicos de óxidos mistos são abordados no capítulo IV. Nos capítulos V e VI são apresentadas as metodologias utilizadas para a caracterização dos catalisadores e testes catalíticos, respectivamente. Os resultados obtidos com o trabalho experimental e suas discussões são apresentados no capítulo VII. O capítulo VIII é destinado às conclusões do trabalho desenvolvido e traz sugestões para trabalhos futuros. No capítulo IX é apresentada a bibliografia utilizada para a compreensão e realização de todas as etapas desta tese. No apêndice A estão apresentados alguns dos resultados de caracterização dos catalisadores obtidos durante o estudo realizado e que não estão mostrados no capítulo VII da presente tese. No apêndice B encontram-se listadas os resultados obtidos em publicações ao longo deste trabalho

CAPÍTULO II
FUNDAMENTAÇÃO
TEÓRICA

II. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

II.1. Energias Renováveis

Desde o início do século XX, o mundo vem sofrendo com a exploração de seus recursos naturais, com a poluição da atmosfera e com a degradação do solo. As necessidades mundiais de energia são, em sua grande maioria, supridas por fontes petroquímicas, carvão, gás natural e energia nuclear. Segundo o Balanço Energético Nacional do Ministério de Minas e Energia (MME), em 2006 o petróleo e seus derivados representaram 37,6% da matriz energética brasileira, com redução de 2,8% com relação à situação verificada em 2005, mantendo a tendência de decréscimo constatada desde 1998, quando a participação foi de 46,5% [33]. A figura 2.1 mostra a dependência externa de energia do Brasil, em que se destaca a conquista recente da auto-suficiência em petróleo, apesar de permanecer nos últimos vinte anos uma dependência do mercado externo de cerca de 10% da energia demandada pelo país.



Figura 2.1: Dependência externa de fontes energia do Brasil [33].

Devido à premência das questões ambientais, as fontes alternativas de energia vem ocupando um espaço cada vez maior em discussões e medidas governamentais. Essas fontes alternativas, além de não prejudicarem a natureza, são renováveis. Como exemplos de fontes de energias renováveis podem-se citar a energia solar (painel solar, célula fotovoltaica), a energia eólica (turbina eólica, cata-vento), a energia hídrica (roda d'água, turbina aquática) e a biomassa (matéria de origem vegetal).

O Brasil possui uma propensão notável para a geração de energia por fontes renováveis. As condições de clima e relevo são favoráveis no país, tanto para a energia solar e eólica, quanto para a potência hídrica e para os recursos de biomassa.

O forte crescimento da produção de petróleo, bem como das fontes renováveis, permitiram uma continuada redução da dependência externa de energia que passou de 10,2% em 2005 para 8,3% em 2006, uma expressiva redução de quase 2 pontos percentuais, apesar do crescimento demanda interna de energia de 3,4%. O Brasil manteve as vantagens comparativas com o resto do mundo em termos de utilização de fontes renováveis de energia (figura 2.2). No país, em 2006, 45,1% da energia utilizada foi de fonte renovável, enquanto que, em 2005, a média mundial foi de 12,7% [33].

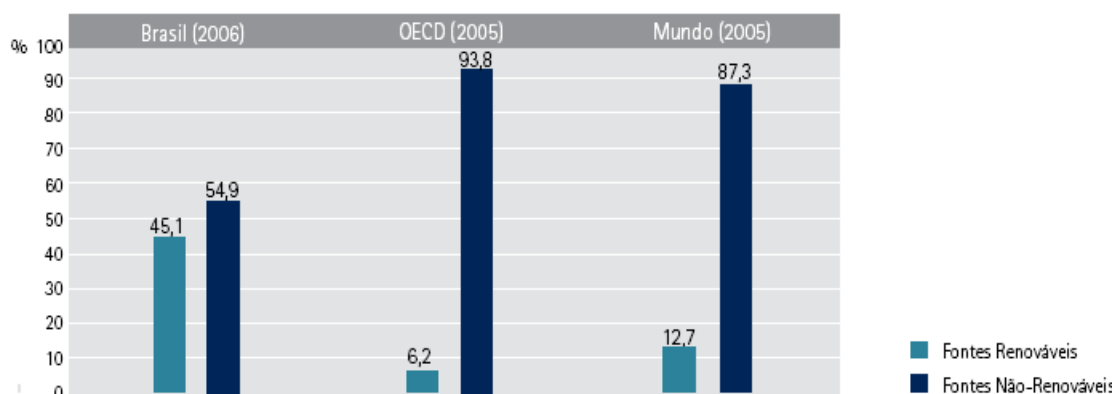


Figura 2.2: Percentual de participação das fontes renováveis e não-renováveis nas matrizes energéticas do Brasil, países da OECD e no mundo em 2005 e 2006 [33].

II.1.1. Biocombustíveis

Os biocombustíveis são alternativas que podem gerar uma grande quantidade de energia com potencial de produzir menor impacto ambiental. Segundo a Lei N° 9.478, de 6.8.1997 [34], o biocombustível é definido como sendo um combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil. O biocombustível mais conhecido, desenvolvido pelo Brasil, é o álcool extraído da cana-de-açúcar. Entretanto, um outro biocombustível que vem despertando crescente interesse e potencial aplicação é o biodiesel, combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais [35].

II.1.1.1. O Biocombustível ao Longo da História

O primeiro relato do uso de óleos vegetais como combustível alternativo data do ano de 1900, quando Rudolf Diesel utilizou óleo de amendoim em seu motor de compressão[36]. Entretanto, devido ao baixo custo e fácil disponibilidade na época, o petróleo tornou-se a fonte de energia dominante e o diesel fóssil foi então o principal combustível desenvolvido para motores de compressão [37]. Com o surgimento da crise internacional do petróleo entre os anos de 1970 e 1990, bem como a preocupação com o esgotamento dos recursos não renováveis no mundo e a conscientização ambiental, iniciou-se uma retomada do interesse em buscar fontes renováveis de energia [38-40]. Durante esta crise do petróleo, no Brasil, a produção de óleos vegetais com propósito carburante foi autorizada. Era esperado uma mistura de 30% de óleo vegetal ou derivados no diesel mineral e uma substituição integral deste combustível ao longo do tempo [37]. Mas, infelizmente, depois da queda dos preços do petróleo no mercado internacional, em 1986, este programa foi abandonado.

O Governo Brasileiro, ao final do século XX, reiniciou as discussões a respeito do uso dos biocombustíveis e sua inserção na matriz energética do país. Em outubro de 2002, foi lançado pelo Ministério de Ciências e Tecnologia (MCT) o PROBIODIESEL, programa de inserção da utilização do biodiesel como fonte de energia renovável no Brasil. Este programa prevê a utilização do biodiesel adicionado a todo o diesel mineral consumido no Brasil em proporções crescentes ao longo dos anos.

De acordo com estudos da literatura [40-44], é importante ressaltar que o uso dos biocombustíveis não é apenas uma alternativa econômica e segura à utilização de combustíveis fósseis, mas, sobretudo possui aspectos sociais e ambientais bastante favoráveis, tais como:

- os biocombustíveis são biodegradáveis e inócuos;
- podem ser produzidos a partir de matérias-primas renováveis;
- etil ou metil ésteres de ácidos graxos não contém compostos sulfurados;
- o uso de biocombustível automotor diminui significativamente as emissões poluentes;
- quantidade equivalente do CO₂ emitido pela combustão do biodiesel é absorvida durante o cultivo das oleaginosas;

- não contém nenhuma das substâncias cancerígenas encontradas no óleo diesel;
- os biocombustíveis não são considerados materiais perigosos;
- existem inúmeras vantagens sociais e econômicas para o uso do biocombustível, principalmente em países em desenvolvimento como o Brasil;
- o biodiesel representa um emprego adequado do óleo vegetal, servindo como uma ferramenta importante para a regulamentação do seu mercado;
- o uso do biodiesel aumenta o tempo de vida útil do motor devido a sua elevada capacidade de lubrificação.

II.2. Biodiesel

O Biodiesel é um combustível gerado a partir de fonte natural inesgotável, a biomassa, sendo assim um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral, cuja estrutura molecular permite uma enorme semelhança físico-química com o diesel fóssil [4,40]. No entanto, o biodiesel é mais biodegradável, renovável, não tóxico e isento de enxofre, apresentando assim grandes vantagens frente ao combustível mineral.

Mundialmente passou-se a adotar uma nomenclatura para identificar a concentração de biodiesel em mistura com o diesel mineral, BXX, onde XX é a percentagem em volume do biodiesel à mistura. Por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de biodiesel, respectivamente.

O biodiesel é perfeitamente miscível e semelhante – do ponto de vista físico-químico – ao óleo diesel mineral, podendo ser usado em motores do ciclo diesel sem a necessidade de adaptações significativas ou onerosas [45]. Trata-se de um combustível “limpo” e menos poluente visto que o seu uso em motor diesel convencional resulta, quando comparado com a queima do diesel mineral, numa redução substancial de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos não queimados. A figura 2.3 mostra os impactos do uso do biodiesel em motores a diesel frente às emissões de poluentes. Estudo na literatura mostram o aumento das emissões de NO_x associado ao biodiesel

em relação as do diesel de petróleo, entretanto, não é impedimento para a disseminação do biodiesel devido às grandes vantagens em relação aos outros poluentes. É um incremento pequeno quando comparado com as reduções de grande magnitude dos outros poluentes.

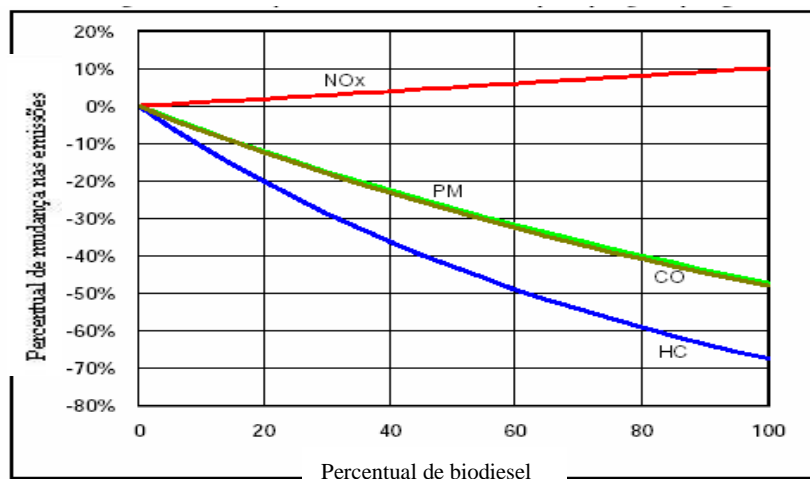


Figura 2.3: Média dos impactos de emissão do uso biodiesel em motores diesel (HC; CO; PM; NO_x) [46].

II.2.1. Matérias Primas

Como matérias-primas para a produção de biodiesel, podem-se citar os óleos vegetais ou animais e os óleos residuais [47]. Na Tabela 2.1 estão apresentadas algumas das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel.

Tabela 2.1. Algumas matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.

Óleos vegetais	Gorduras animais	Óleos e Gorduras Residuais
Soja	Sebo Bovino	Frituras
Mamona	Gordura Suína	Outros Óleos
Pinhão Manso	Óleos de Peixes	Resíduos de Alimentos
Girassol	Gorduras de Aves	
Colza		
Algodão		

Conjuntamente com o álcool, os óleos vegetais compõem as principais fontes para obtenção de biocombustíveis. A produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel, a partir de óleos vegetais brutos, tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas [48-52]. O Brasil, com mais de 90 milhões de hectares de terras cultiváveis, que podem ser incorporadas ao processo produtivo de maneira sustentável, desponta como um dos países com o maior potencial para a agricultura de energia. Nos próximos anos, apenas na região do Cerrado, mais de 20 milhões de hectares podem ser disponibilizados para plantio de grãos, pela integração lavoura-pecuária [53].

No Brasil, cultiva-se um grande número de oleaginosas que podem ser usadas para produzir biodiesel tais como dendê, mamona, buriti, babaçu, algodão, girassol, entre outras, podendo vir a ser importante fonte de renda para pequenos produtores. De acordo com estudos realizados pela EMBRAPA [53], o potencial brasileiro para produção de biocombustíveis se expande para o Nordeste, onde, somente para mamona, existe uma área de mais de 4,5 milhões de hectares aptas ao seu cultivo. Para os pequenos produtores ligados à agricultura familiar, existem, hoje, tecnologias de consorciação com duas oleaginosas, tais como a mamona e gergelim, mamona e amendoim, e algodão herbáceo e gergelim, que podem otimizar a produtividade de óleo, e chegar a mais de 1000 litros de óleo por hectare, em regime de sequeiro.

II.2.1.1. Gordura Animal

As gorduras animais são substâncias quimicamente idênticas aos óleos vegetais, isto é, são triglicerídeos, salvo o fato de que possuem uma percentagem de insaturações menor que a dos óleos vegetais. Isso faz com que os pontos de fusão das gorduras sejam mais elevados, podendo as mesmas apresentarem-se no estado sólido à temperatura ambiente. Uma exceção são as gorduras de frangos, classificadas como óleo de frango, devido também a sua composição percentual, neste caso com valores baixos de ácido esteárico [54], ficando próximas a óleos como o de soja, apresentando-se assim em estado líquido a temperatura ambiente, facilitando a reação de transesterificação.

Spataru [55] questiona a possibilidade de transformar a gordura amarela e sebo de graxarias em biodiesel, mostrando alguns aspectos positivos do uso do biodiesel para o

setor agrícola. Este estudo mostra ainda que para a indústria de gorduras animais, que tem estoques consideráveis para o programa do biodiesel americano, este destino serviria para evitar que os preços caíssem abaixo de US \$ 0,176/kg de sebo, valor que viabiliza a produção de biodiesel a partir de gorduras animais (preço biodiesel na bomba = US \$ 0,36/litro).

II.2.1.2. Óleo Vegetal

O óleo vegetal é a gordura extraída de plantas, formada essencialmente por triglicerídios. Apesar de, em princípio, outras partes da planta poderem ser utilizadas na extração de óleo, na prática, este é extraído (quase exclusivamente) das sementes. Dentre as utilizações dos óleos vegetais podem ser citadas: óleo de cozinha, pintura, lubrificante, cosméticos, farmacêutico, iluminação, combustível (produção de biodiesel) e para usos industriais. Alguns tipos de óleos, tal como o óleo de ricínio (mamona), são impróprios para consumo humano sem o devido processamento prévio.

Como todas as gorduras, os óleos vegetais são ésteres de glicerina e uma mistura de ácidos gordos, sendo insolúveis em água, mas solúveis em solventes orgânicos. Dentre os vários tipos de óleos vegetais encontrados na natureza, alguns tipos serão relatados neste trabalho.

- Óleo de Algodão

É um subproduto da produção de fibra. É o óleo vegetal comestível mais antigo produzido industrialmente no Brasil, sendo extraído das sementes do algodão (*Gossypium herbaceum*), seguido do refino. Por sua composição química, tem importante uso na produção de gorduras compostas [53]. Este tipo de óleo já foi consumido em larga escala no Brasil, e teve seu consumo reduzido com o aumento da produção de soja. Em função de sua composição, destaca-se na produção de gorduras compostas [56].

O óleo obtido das sementes do algodão é de coloração escura, provocada por pigmentos que acompanham o gossipol (pigmento tóxico do algodoeiro) no interior das glândulas distribuídas nos cotilédones e hipocótilo [57]. A presença desses compostos leva à necessidade de se proceder ao refinamento do óleo para eliminação das

impurezas tóxicas através do calor, uma vez que as mesmas são termolábeis e durante o refino são destruídos.

- Óleo de amendoim

É extraído da semente da leguminosa *Arachis hypogaea*. A cultura do amendoim no Brasil é mais antiga que a de soja. O armazenamento deste tipo de óleo deve ser feito com muito cuidado, pois uma microtoxina (aflatoxina) produzida pelo fungo *Aspergillus flavus*, sob condições de armazenamento inadequado do amendoim, origina a contaminação da torta ou farelo o que pode vir a afetar a qualidade deste óleo vegetal [58].

- Óleo de Girassol

É obtido da semente de girassol (*Helianthus annuus* L). Esta semente possui cerca de 47% de matéria graxa em sua composição, possuindo cerca de 60% de ácido linolêico, considerado essencial ao organismo humano [53].

Sob o ponto de vista de produção de óleo, o girassol situa-se numa posição intermediária entre a soja e o amendoim. Entretanto, a excelência alimentícia do óleo de girassol deverá impedir o seu emprego extensivo na produção energética, no entanto, deverá favorecer o deslocamento de uma parte expressiva do óleo de soja para a produção de biodiesel [59].

- Óleo de Mamona

A mamona (*Ricinus communis* L.) possui um óleo com diversas utilizações industriais, desde próteses ósseas até lubrificantes de motores [60]. A atual legislação que institui a adição de biodiesel ao diesel gerou grande expectativa quanto à produção de mamona, visto ser um dos óleos indicados para a produção deste biocombustível, gerando uma demanda por cultivares com adaptação em regiões onde o cultivo da mamona não é tradicional.

Da industrialização da mamona obtém-se, como produto principal, o óleo e, como subproduto, a torta que possui, enquanto fertilizante, a capacidade de restauração de terras esgotadas [61].

O teor de óleo das sementes de mamona pode variar de 35 a 55%, mas a maior parte das cultivares plantadas comercialmente no Brasil possuem teor de óleo variando entre 45% e 50% [62]. Cerca de 90% do óleo é composto por triglicerídio, principalmente da ricinoleína, que é o componente do ácido ricinoléico, cuja fórmula molecular é (C₁₇H₃₂OHCOOH). O ácido ricinoléico tem ligação insaturada e pertence ao grupo dos hidroxiácidos e se caracteriza por seu alto peso molecular (298 g/mol) e baixo ponto de fusão (5°C). O grupo hidroxila presente na ricinoleína confere, ao óleo de mamona, a propriedade de solubilidade em álcool [63].

As aplicações do óleo de mamona são inúmeras. O uso mais importante, em termos quantitativos, é na fabricação de tintas, vernizes, cosméticos e sabões. É também importante na produção de plásticos e de fibras sintéticas. Deve-se mencionar que as fibras em cuja composição está o óleo de mamona, são atóxicas e antialérgicas e apresentam grande resistência a corrosão; destaca-se, também, o uso deste óleo como lubrificante. O óleo de mamona é também utilizado em outros processos industriais: na fabricação de corantes, anilinas, desinfetantes, germicidas, óleos lubrificantes de baixa temperatura, colas e aderentes; serve de base para fungicidas, inseticidas, tintas de impressão, vernizes, nylon e matéria plástica. [64].

- Óleo de Soja

É extraído da leguminosa *Glycine Max* e submetido a processo de refino. Domina o mercado de óleo comestível e atualmente é o mais consumido no Brasil. Este produto apresenta coloração clara e para sua aplicação no mercado alimentício, deve obedecer outros requisitos obrigatórios de qualidade, como odor, sabor, ser isento de impurezas [65].

A soja, considerada a rainha das leguminosas, apesar de conter mais proteína que óleo, constitui um componente importante no esforço de produção de biodiesel, uma vez que já se dispõe de uma oferta muito grande do óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa. Em relação às propriedades desta matéria-

prima, cerca de 99% dos triglicerídeos presentes no óleo de soja são compostos pelos ácidos palmítico (10,2%), esteárico (3,7%), oléico (22,8%), linoléico (53,7%) e linolênico (8,6%). Além dos triglicerídeos presentes no óleo vegetal bruto, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicéricos, tais como fitoesteróis, ceras, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos [66].

II.2.1.3. Óleos Residuais.

Os óleos residuais são matérias-primas promissoras para a produção de biodiesel, visto que são mais baratos e constituem rejeitos do meio alimentício. Seu uso para produção de biocombustíveis proporciona um destino mais nobre e evita os gastos com seu tratamento ou o descarte inadequado. Vários trabalhos na literatura reportam a utilização de óleos residuais em reações de transesterificação para a produção de biodiesel [7,67].

II.2.2. Qualidade do Biodiesel

Os parâmetros que definem a qualidade do biodiesel podem ser divididos em dois grupos. Um grupo contendo as características gerais, as quais também são usadas para avaliação do óleo diesel mineral, e o outro que descreve especificamente a composição química e a pureza dos ésteres alquílicos de ácidos graxos [68].

A determinação das características do biodiesel no Brasil é feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais “American Society for Testing and Materials” (ASTM), da “International Organization for Standardization” (ISO) e do “Comité Européen de Normalisation” (CEN). A regulamentação destas características é realizada pela ANP por meio de monitoramento. Na tabela 9.1 está apresentada a especificação determinada pela ANP na portaria nº42 [69]. Algumas das propriedades do biodiesel estão descritas a seguir.

- Aspecto

Esta caracterização é feita através de método visual, onde se avalia o biodiesel em relação a materiais em suspensão, presença de bolhas e turbidez.

Tabela 2.2: Especificação do Biodiesel B100 [102]

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar	7148, 14065	1298, 4052	-
Viscosidade Cinemática a 40°C,	mm ² /s	Anotar	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx.	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação Total	mg/kg	Anotar	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO3679
Teor de éster	% massa	Anotar	-	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.	°C	360	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,10	-	4530, 189	EN ISO 10370-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total	% massa	Anotar	-	4294 - 5453	EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	-	-	EN 14108 EN 14109
Cálcio + Magnésio	mg/kg	Anotar	-	-	EN 14538
Fósforo	mg/kg	Anotar	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C		14747	6371	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448	664	EN 14104
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	-	6584	EN 14105 EN 14106
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	6584	EN 14105
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	-	6584	EN 14105
Diglicerídeos	% massa	Anotar	-	6584	EN 14105
Triglicerídeos	% massa	Anotar	-	6584	EN 14105
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110
Índice de Iodo		Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6	-	-	EN 14112

- Densidade

A medida da densidade ou massa específica do biodiesel é feita seguindo os procedimentos e especificações da norma ASTM D-4052 [70], através de um densímetro digital. Nesta análise, introduz-se uma amostra de aproximadamente 0,7mL do biodiesel no tubo de amostra do equipamento, devidamente limpo e seco. É feito então o cálculo da densidade do material no próprio equipamento e reportado em unidades de g/mL.

- Viscosidade a 40°C

Esta propriedade é determinada a partir do procedimento descrito na NBR-10441 [71], a qual descreve um procedimento específico para a determinação da viscosidade cinemática, de produtos líquidos de petróleo, tanto transparentes quanto opacos, pela medição do tempo de escoamento de um determinado volume de líquido que flui sob a ação da força de gravidade, através de um viscosímetro capilar de vidro calibrado. A viscosidade dinâmica pode ser obtida pela multiplicação da viscosidade cinemática medida pela massa específica, do líquido, determinada na mesma temperatura.

- Água e Sedimentos

Umidade que é um grande interferente na acidez do éster por provocar a sua hidrólise sob condições não ideais de estocagem. Esta análise é realizada pelo procedimento descrito na norma ASTM D-2709 [72].

- Ponto de Fulgor

Esta característica avalia a menor temperatura na qual os vapores do biodiesel podem inflamar quando postos em contato com o ar. O ensaio é feito seguindo a norma ASTM D-93 [73]. Utiliza-se para a execução desta análise, um equipamento manual ou automático de vaso fechado Pensky-Martens, na faixa de 40°C a 360°C.

- Teor de Éster

A concentração de éster fornece o indicativo da conversão dos triglicerídeos presentes nos óleos vegetais em biodiesel (metil éster). O Teor de éster é uma análise

realizada através de cromatografia gasosa e segue a norma EN 14103 [74], a partir da qual se obtém o resultado em % de éster presente na amostra analisada.

- Destilação

Baseia-se na diferença de volatilidade entre água, metanol e os outros componentes da reação do biodiesel. No contexto do biodiesel, os não voláteis a 100 °C são glicerídeos, sabão, éster metílico e glicerina. A determinação é feita pela utilização de um destilador específico para biodiesel o qual segue a norma ASTM D-1160 [75]. Os voláteis esperados são principalmente metanol e água.

- Resíduo de Carbono

Indica a tendência do combustível em formar depósitos. Têm correlação com a presença de ácidos graxos livres, glicerídeos, sabões, polímeros, ácidos graxos altamente insaturados e impurezas inorgânicas. A norma utilizada para a realização desta análise é a ASTM D-4530 [76].

- Corrosividade ao Cobre

È realizado de acordo com a norma NBR 14359 [77] a qual estabelece o método para determinação da corrosividade ao cobre em gasolina de aviação, combustível para turbina de aviação, gasolina automotiva, gasolina natural, querosene, óleo diesel, óleo combustível destilado, óleos lubrificantes, solventes de limpeza (Stoddard) ou outros hidrocarbonetos cuja pressão de vapor seja menor do que 124 kPa a 37,8°C. Esta propriedade pode dar o indicativo da ausência de ácidos graxos livres.

- Número de Cetano

A qualidade da ignição é avaliada pelo número de cetano (longas cadeias lineares e saturadas provenientes das moléculas de ácido graxo).

- Ponto de Entupimento a Frio

Alto teor de ácidos graxos saturados influencia na tendência à solidificação do biodiesel (ponto de entupimento de filtro a frio). A temperatura deve ser a mais baixa possível, a fim de evitar aumento da viscosidade e cristalização dos ésteres.

- Índice de Acidez

Esta característica avalia a quantidade de compostos oxidados contidos no biodiesel e é feita de acordo com a norma ASTM D-664 [78], utilizada industrialmente. O índice de acidez corresponde ao número de miligrama de KOH necessário para neutralizar a acidez de 1 g de uma amostra (em mg KOH/g). O índice de acidez também pode ser fornecido em termos de % de ácidos oléicos (massa molecular = 282g/mol).

O ensaio consiste na titulação do óleo ou biodiesel com uma solução de KOH e álcool etílico, tendo como indicador a fenolftaleína. A titulação é acompanhada por método colométrico, isto é, o ponto de virada é visual, através da mudança de cor da amostra.

- Glicerina Livre

Teor de glicerina livre ou ligada, que implica em reações de desidratação durante a combustão podendo gerar acroleína (reações de condensação acarretam aumento de depósitos de carbono no motor);

- Glicerina Total

A glicerina total indica o término da reação até a formação do éster mono-alquilado.

II.2.3. Processos de Produção

Existem quatro maneiras primárias de obtenção do biodiesel a partir de óleos vegetais e sebo animal, seja em escala laboratorial ou industrial: usando misturas diretas de óleos vegetais e diesel fóssil, por técnicas de microemulsões, craqueamento térmico e

a transesterificação [79]. Dentre estas, a mais usada é a reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais com metanol ou etanol.

A transesterificação, também chamada de alcoólise, ilustrada na figura 2.4, é a reação entre um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), triglicerídeo, éster e glicerol. Um catalisador é geralmente usado para aumentar a taxa de reação. Devido a ser uma reação reversível, um excesso de álcool é usado com o intuito de deslocar o equilíbrio para a formação dos produtos. As condições da reação geralmente envolvem a relação entre o tempo e a temperatura na qual a reação se torna completa; esta relação é o parâmetro mais crítico na obtenção do biodiesel. As maiores dificuldades da obtenção do biocombustível a partir de triglicerídeos é a contaminação por água, ácidos graxos e impurezas no final da produção tais como glicerina, metanol, e sabão [47].

No Brasil, atualmente, uma vantagem da transesterificação via rota etílica é a oferta do etanol, em todo o território nacional. Sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol leva vantagem sobre o uso do metanol, visto que este último álcool é obtido de derivados do petróleo, e é importante considerar que o etanol pode ser produzido a partir da biomassa. Freedman e colaboradores [80] 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 em água (4-6%) retarda a reação. O uso de etanol anidro na reação minimiza efetivamente este 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 realizada por simples decantação.

Alguns estudos de produção de biodiesel foram realizados sem o uso de catalisador na reação de transesterificação, entretanto foi preciso o uso de pressões muito elevadas para aumentar a taxa de reação [67,81-83]. Dasari *et al.* [81] mediram a taxa da reação sem catalisador com temperatura entre 120°C e 180°C. Tiveram, entretanto, dificuldades para reproduzir os resultados referentes à cinética da reação de outras pesquisas [82,83] e atribuíram este fato ao efeito catalítico na reação.

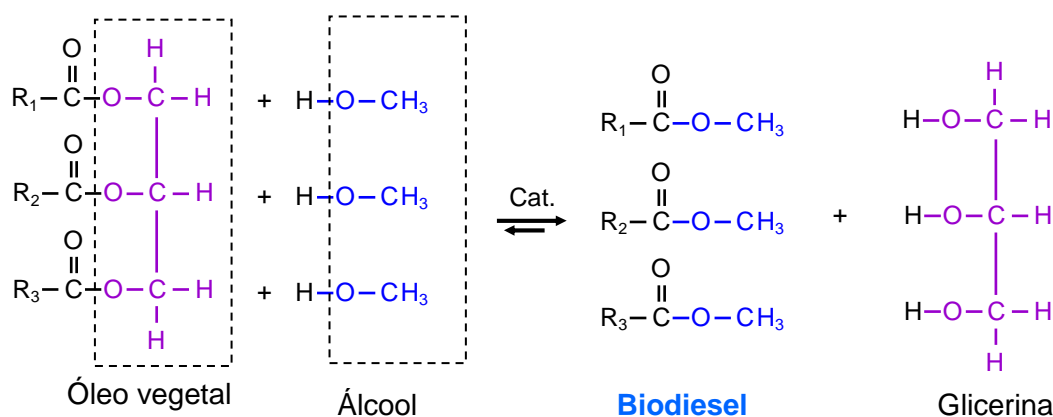


Figura 2.4: Reação de transesterificação de óleo vegetal

II.2.3.1. Fatores que Influenciam na Reação de Transesterificação

O processo de produção de biodiesel por transesterificação pode ser afetado pelas diversas variáveis que estão associados às condições de reação.

- Efeito da Umidade e dos Ácidos Graxos Livres

Os ácidos graxos livres e o teor de umidade são parâmetros imprescindíveis na determinação da viabilidade do processo de transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel. Para que seja realizada por completo a reação de transesterificação catalisada por uma base, é necessário que o valor dos ácidos graxos livres seja inferior a 3% [84]. Quanto maior for a acidez do óleo vegetal utilizado na reação, menor será a conversão esperada [4].

Deve-se ter cuidado com a qualidade das matérias-primas empregadas a alcoólise. Os triglicerídeos, por exemplo, devem ser anidros e apresentar um baixo valor de acidez. Para um óleo vegetal com valor elevado de acidez, o uso de hidróxido de sódio em excesso para compensar a acidez, causa um aumento da viscosidade e favorece a produção de sabão, o que dificulta a separação da glicerina após o término da reação [85]. O catalisador empregado (hidróxido de sódio ou potássio para o caso de catálise homogênea) também deve manter-se anidro e deve-se ainda ter muito cuidado com sua manipulação, pois o contato prolongado destes hidróxidos com o ar diminui sua efetividade devido a sua interação com a umidade e o dióxido de carbono do ar.

- Tipo de Álcool e sua Relação Molar com o Óleo vegetal

Segundo trabalhos da literatura [1,47,85], uma das variáveis que mais afetam o rendimento dos ésteres neste tipo de reação é a relação molar álcool:triglicerídeo. A relação estequiométrica é de 3:1 (três moles de álcool para um mol de triglicerídeo) tendo como produto três moles de ésteres alquílicos de ácidos graxos e um mol de glicerina. Entretanto, sabe-se que a transesterificação é uma reação de equilíbrio e necessita de um excesso de álcool para que seja favorecida à conversão de produtos. De acordo com a literatura [86], para uma máxima conversão dos triglicerídeos à metilesters, deve-se usar uma relação molar 6:1 (o dobro da relação estequiométrica). Uma relação molar muito elevada pode vir a aumentar a solubilidade da glicerina, interferindo assim na sua separação.

Um outro problema da metanólise catalisada por uma base é a possível formação de emulsões. No caso da reação de transesterificação com metanol, as emulsões formadas desaparecem fácil e rapidamente para formar uma fase inferior rica em glicerina e uma superior rica em ésteres metílicos. Em se tratando da etanólise, estas emulsões são mais estáveis e mais difíceis de serem separadas, complicando assim a purificação dos ésteres [87].

- Tempo e Temperatura de Reação

Em 1999 Ma *et al.* [88] estudaram o efeito do tempo na reação de transesterificação de sebo bovino com metanol. Verificaram que no primeiro minuto a reação se mostrou muito lenta, entretanto até os cinco primeiros minutos da reação, passou a realizar-se rapidamente, alcançando um valor máximo de conversão em 15 minutos.

Vários trabalhos na literatura reportam o estudo da metanólise em diferentes temperaturas de reação [1,89] e verificaram que a temperatura de reação está diretamente ligada com a conversão de metil ésteres.

- Velocidade de Agitação

A agitação é um parâmetro muito importante na reação de transesterificação, visto que os óleos vegetais e gorduras animais são imiscíveis com metanol. O efeito da agitação também foi avaliado por Ma *et al.* [88], estes pesquisadores observaram que o

tempo de reação era o fator determinante no rendimento dos ésteres metílicos, mas a agitação é importante para fazer com que haja a mistura entre os triglicerídeos e o álcool transesterificante.

- Tipo e Concentração do Catalisador

As reações de transesterificação, em sua maioria, são catalisadas por processos homogêneos. Os catalisadores homogêneos mais utilizados para este fim são básicos, ácidos ou enzimáticos. Os ácidos sulfúrico, sulfônico e clorídrico são usados para catálise ácida [90,91]. A lipase também pode ser usada como biocatalisador [92]. Entretanto, os catalisadores básicos possuem uma maior eficiência frente à catálise ácida [47,93] sendo os alcoóxidos os mais eficientes [84]. Trabalhos recentes vêm propondo o uso da catálise heterogênea para a produção de biodiesel [7,25,94-98] devido a sua fácil remoção da mistura da reação, podendo assim realizar um processo de purificação muito mais simples que com a catálise homogênea.

II.2.4. Catálise

A catálise é um aspecto muito importante na produção de biodiesel. Nesse contexto um fator que merece atenção especial é a análise dos catalisadores utilizados. Trabalhos na literatura afirmam que esta é a área em que menos houve evolução, visto que ainda não foi encontrado um catalisador alternativo que possa substituir os hidróxidos e metóxidos industrialmente [84].

II.2.4.1. Catálise homogênea

A catálise homogênea é utilizada industrialmente para a produção de biodiesel por apresentar uma cinética rápida e permitir o uso de condições brandas de reação. Sabe-se que os catalisadores mais utilizados, os hidróxidos e metóxidos alcalinos, apresentam dificuldades na separação do biodiesel, requerendo etapas de purificação. Com o intuito de sanar estes problemas, Abreu *et al.* [99] propuseram o uso de complexos metálicos do tipo $ML_2(H_2O)_2$ onde, M= Sn, Pb e Zn e L= 3-hidroxi-2-metil-4-pirona. Nestes experimentos, foi avaliada a influência do tipo de óleo vegetal e álcool. Entretanto neste

estudo o valor máximo de conversão alcançada foi de 37%, obtido com o uso de catalisadores com Sn^{2+} , óleo de soja e metanol.

II.2.4.2. Catálise heterogênea

A catálise heterogênea se apresenta como uma alternativa potencialmente capaz de melhorar os métodos de síntese, eliminando os custos adicionais do processo associados à purificação para remoção do catalisador, etapa necessária na catálise homogênea [100]. Os custos da produção de biodiesel podem certamente ser reduzidos com a substituição da catálise homogênea pela heterogênea, obtendo-se uma melhor qualidade dos ésteres e glicerol [21]. Atualmente, a procura por catalisadores sólidos que possam vir a substituir ácidos e bases utilizados em fase líquida na reação de transesterificação, vem sendo o objetivo de muitas pesquisas na área da catálise [101].

Dentre as vantagens do processo catalítico heterogêneo, podem ser citadas[84]:

- a fácil reutilização do catalisador sólido,
- não há a produção de emulsões de glicerina na fase orgânica,
- pode-se eliminar as etapas de lavagem do biodiesel para a separação da glicerina e do catalisador,
- a possibilidade de utilização de matérias primas de menor qualidade e consequentemente de menor custo.

A principal limitação encontrada nos catalisadores heterogêneos é que estes não se apresentam tão ativos quanto os homogêneos e em geral, necessitam de condições experimentais mais severas ou tempos de reação maiores para alcançar valores de conversão similares aos obtidos no processo homogêneo [102].

No contexto de pesquisas e desenvolvimento de novos catalisadores sólidos para a produção de biodiesel, o Instituto Francês de Petróleo (IFP) desenvolveu um catalisador heterogêneo composto por ZnO , Al_2O_3 e ZnAl_2O_4 que se mostrou ativo em reação de transesterificação de óleos vegetais com metanol a 230°C e 50atm [103].

Lopez *et al.* [104] estudaram a transesterificação de triglicerídeos com metanol na presença de uma série de catalisadores ácidos e básicos. Neste estudo foi observado que os catalisadores mais ativos a 60°C foram a Amberlite-15, Nafion NR50, zircônia

sulfatada e ETS-10 (titanosilicato microporoso de Na e K), podendo ser assim alternativas adequadas ao uso de catalisadores em fase líquida. Entretanto, quando estes autores exibiram as atividades dos catalisadores em relação à quantidade de sítio ativo, os catalisadores WO_x/ZrO_2 e SO_x/ZrO_2 exibiam valores similares ao H_2SO_4 . Além disso, foi observado ainda neste trabalho a lixiviação do sódio quando se utilizou ETS-10 e verificou-se também que a desativação do WO_x/ZrO_2 , Nafion NR50 e da Amberlite-15 era desprezível.

Bases orgânicas nitrogenadas fortes (guanidinas e biguanidinas) também foram estudadas como catalisadores, tanto dissolvidas em metanol, quanto imobilizadas sobre poliestireno [105]. Em ambos os casos, os catalisadores mostraram boa atividade catalítica em reações de transesterificação de óleos vegetais, apresentando conversões superiores a 90% após 15 min de reação. Além disso, foi observado ainda que esses catalisadores podem ser utilizados até 15 vezes sem alterações significativas na sua eficiência.

O uso de catalisadores sulfonados suportados em carbono foi descrito por Toda *et al.* [106]. Estes catalisadores mostraram atividades inferiores à atividade do ácido sulfúrico líquido, mas valores superiores quando comparados aos catalisadores sólidos convencionais.

Gryglewicz [7] avaliou o comportamento de uma série de catalisadores básicos de metais alcalinos terrosos tais como, MgO , CaO , $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $NaOCH_3$ e $Ca(OCH_3)_2$ na reação de produção de ésteres metílicos a partir de óleo de colza e metanol. Este estudo mostrou que a transesterificação deste óleo pode ser catalisada de forma efetiva pelos compostos básicos derivados de metais alcalinos terrosos. Os catalisadores de cálcio, devido a sua solubilidade no meio reacional, apresentaram-se menos ativos que o hidróxido de sódio, entretanto são mais baratos e, mesmo dissolvendo-se, podem vir a diminuir as etapas de purificação e subprodutos da reação de produção do biodiesel.

O emprego de diferentes óxidos metálicos em reações de transesterificação também é reportado na literatura por diversos autores [10,12,107-109]. O uso de óxidos metálicos nanocristalinos tais como, CaO , MgO , ZnO , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 em reações de produção de biodiesel a partir de óleo de soja e metanol foi estudado e verificado uma conversão de 99% para o CaO independente da área superficial [12], sendo observada a desativação deste catalisador após sete ciclos de reação. Dentre os demais óxidos, o

único que também mostrou atividade foi o MgO, mas com apenas 6% de conversão. Outro estudo envolvendo o CaO revelou que a força básica do CaO é suficiente para transesterificar óleos vegetais obtendo 93% de conversão [96], entretanto foi preciso a adição de agentes descalcificantes para eliminar o CaO lixiviado no meio reacional.

Cantrell *et al.* [10] estudaram a atividade de óxidos mistos do tipo Mg-Al preparados por meio de calcinação das hidrotalcitas (óxidos laminares duplos) correspondentes em reação de transesterificação de tributirato de glicerilo com metanol. Neste estudo foi observado uma conversão máxima de 75% para o catalisador com relação molar Mg:Al de 4:1. Entretanto, o magnésio puro apresentou apenas 11% de conversão nas mesmas condições de reação. Um estudo similar foi publicado por Xie *et al.* [22], em que as relações molares das hidrotalcitas Mg:Al variaram entre 2,0 e 4,0. Neste estudo, o catalisador com relação molar 3:1 apresentou uma conversão de 67% do óleo de soja em metanol após 9h de reação. Estes autores concluíram que existe uma relação entre a basicidade de Hammett e a atividade catalítica na transesterificação. Efforts [108] também sintetizou óxidos mistos derivados de hidrotalcitas Mg-Al, controlando o tamanho do cristal e a área superficial com o objetivo de aumentar a atividade catalítica nas reações de transesterificação.

Outros autores estudaram a transesterificação de óleo vegetal para produção de biodiesel via catálise heterogênea empregando espécies alcalinas impregnadas em zeólitos (NaX, ETS-10) e catalisadores metálicos [109]. Foi observado neste estudo que os catalisadores com zeólitos aumentaram a conversão da reação em relação ao processo homogêneo e mostraram-se ainda melhores que os metais puros empregados.

A transesterificação do óleo de soja com o uso de catalisadores formados por iodeto de potássio (35% em peso) suportado sobre alumina apresentou uma conversão de 96% com uma relação molar metanol:óleo de 15:1, percentual de catalisador em peso igual a 2,5% e após 8h de reação.

A atividade do fosfato de sódio também foi avaliada para reação de transesterificação, observando conversões de 82% com o catalisador anidro após 1h de reação, mediante relações molares metanol:óleo:catalisador de 6:1:0,11 e na temperatura de ebulição do metanol [110,111].

Na literatura pode-se ainda encontrar relatos de trabalhos utilizando enzimas como catalisadores heterogêneos para a reação de produção de biodiesel via metanólise [3].

Na maioria dos estudos encontrados na literatura, as características do biodiesel obtido estão de acordo com a normativa vigente. Foram detectados alguns casos isolados de não conformidade quando se tratava de trabalhos referentes ao emprego de catalisadores sólidos onde se observou a presença de catalisador lixiviado no meio reacional.

CAPÍTULO III

SBA-15

III.1. Introdução

Após a descoberta da família de sílicas com estruturas mesoporosas ordenadas M41S por pesquisadores da companhia Móbil (figura 3.1), foi despertado no mundo um grande interesse por materiais com esse tipo de estrutura de poro [112-114]. Em particular, muitas técnicas de síntese vêm sendo desenvolvidas ao longo do tempo [115] para a obtenção deste tipo de material com tamanho de poro da ordem de grandeza do nanometro.

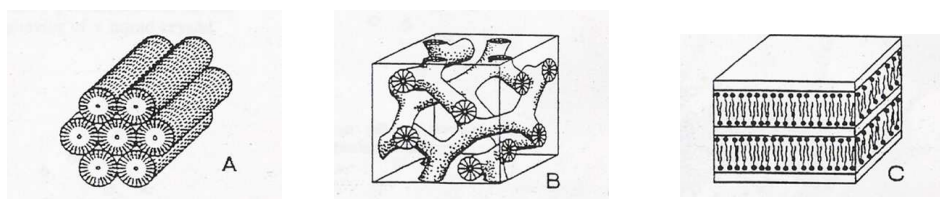


Figura 3.1 – Formas estruturais cristalinas mais comuns dos materiais da família M41S: A – hexagonal (H_1), B – cúbica (V_1) e C – lamelar (L) [116].

A síntese de materiais mesoporosos envolve a aplicação de diversos fatores físicos e químicos. Alguns parâmetros influenciam de forma direta no produto a ser obtido, dentre os quais se podem citar: a fonte de sílica, a temperatura de cristalização, o pH da síntese, o uso de co-solventes, a natureza do surfactante, a razão molar surfactante/sílica entre outros [116].

Zhao *et al.* [28] obtiveram um grande progresso na preparação de sílica mesoporosa ao utilizarem copolímeros do tipo triblock-polioxilalqueno (Plurônico) para a síntese de materiais com grande tamanhos de poros. A forma hexagonal bidimensional do sólido (figura 3.2) assim obtida foi denominada de SBA-15 (Santa Bárbara nº.15) e a cúbica de SBA-16. O material SBA-15 pode ser preparado com tamanhos de poro variando entre 4,6 a 30 nm [115] e espessura de parede de 3,1 a 6,4 nm, variando a temperatura e o tempo de síntese.

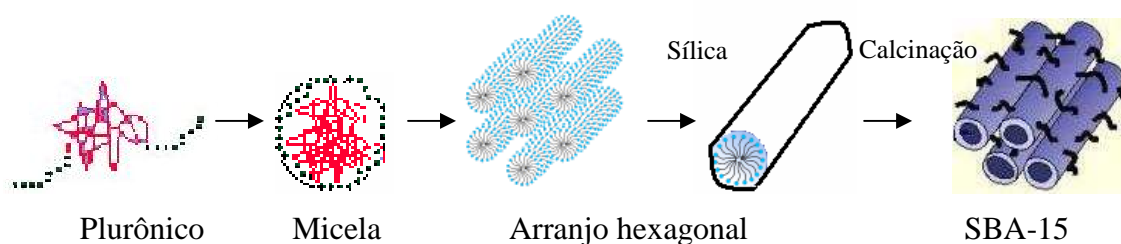


Figura 3.2 – Mecanismo de síntese do material SBA-15 a partir de copolímero [28].

Inúmeros trabalhos na literatura reportam a síntese da sílica mesoporosa SBA-15, dentre estes, Zhao *et al.* [29] realizaram a síntese de uma SBA-15 altamente ordenada com espaçamento $d(100)$ bem elevado, da ordem de 10,4 – 32,0 nm, fazendo o uso de poli(alquil óxido) triblock como copolímero. Estes sólidos SBA-15 obtidos possuem áreas superficiais específicas variando entre 690 a 1040 m²/g, elevados tamanhos de poros (4,6 – 30,0 nm), e grandes volumes de poros, chegando até 2,5 cm³/g, com uma faixa de espessura de parede inorgânica de 3,1 a 6,4 nm. A elevada estabilidade térmica e hidrotérmica observada por diversos autores [28,29,85,117,118] para a SBA-15 faz com que este material seja promissor em aplicações catalíticas.

Sierra *et al.* [119] publicaram a síntese de materiais de sílicas mesoporosas baseados no uso de surfactantes não iônicos e silicato de sódio, entretanto os materiais obtidos apresentaram uma estrutura desordenada de canais irregulares e uma distribuição heterogênea de tamanho de poros. No ano de 2000, Kim e Stucky [120] apresentaram o desenvolvimento de um novo método de síntese de sílica mesoporosa utilizando como fonte de silício o metasilicato de sódio e um copolímero de tipo triblock como agente direcionador de estrutura. Miyzawa e Inagaki, também no ano de 2000 [121], estudaram meios de aperfeiçoar a metodologia de síntese do suporte SBA-15 com o intuito de otimizar a relação entre os micro e mesoporos.

SBA-15 é uma sílica que não possui em sua estrutura um íon metálico, de modo que falta a espécie ativa necessária para a aplicação deste material em catálise [122]. Portanto, a modificação desta sílica mesoporosa torna-se um passo fundamental para possibilitar uma aplicação industrial. Neste contexto é que vários esforços vêm sendo realizados para preparar os mesoporos ordenados deste tipo de catalisador com componentes ativos como óxidos metálicos, grupos orgânicos e enzimas através de sínteses diretas e modificações pós-síntese, como por exemplo, impregnações [30,123-125].

Neste trabalho o suporte SBA-15 foi sintetizado e utilizado na preparação de catalisadores mesoporosos com CaO (pós-síntese), pretendendo-se assim aumentar a estabilidade da fase ativa evitando a lixiviação do óxido de cálcio no meio reacional e eliminando uma possível contribuição homogênea na reação.

III.2. Síntese do Suporte Sílica tipo SBA-15

Seguindo procedimento descrito na literatura [125], o suporte SBA-15 foi sintetizado pela dissolução de 5g de P-123 (polietilenoglicol-polipropilenoglicol-polietilenoglicol) em solução aquosa de ácido sulfúrico 0,4M. Esta solução foi agitada por 18h a temperatura ambiente, nesta etapa obteve-se um pH de 0,21. Em seguida, adicionaram-se pastilhas de NaOH, mantendo-se a agitação, e após aproximadamente 30 minutos, adicionou-se pouco a pouco uma solução aquosa de silicato de sódio ($\text{SiO}_2\cdot\text{NaOH}$). A agitação foi mantida por cinco dias em temperatura ambiente, resultando em um pH final da solução de 0,40. O sólido obtido foi então separado por filtração, lavado com água destilada e seco em estufa a 60°C. Como etapa final da síntese, o material foi calcinado a uma velocidade de aquecimento de 1,5°C/min até a temperatura de 550°C, em que foi mantido por 6h para eliminação do surfactante.

O procedimento adotado como ponto de partida para a obtenção deste suporte foi o reportado na literatura [26,27], com modificações na temperatura de síntese, visto que a síntese realizada neste trabalho fez o uso de temperatura ambiente (25°C), como realizado por Gómez-Cazalilla (2007) [125].

A figura 3.3 apresenta o diagrama da rota de síntese utilizada neste trabalho para a obtenção do suporte SBA-15.

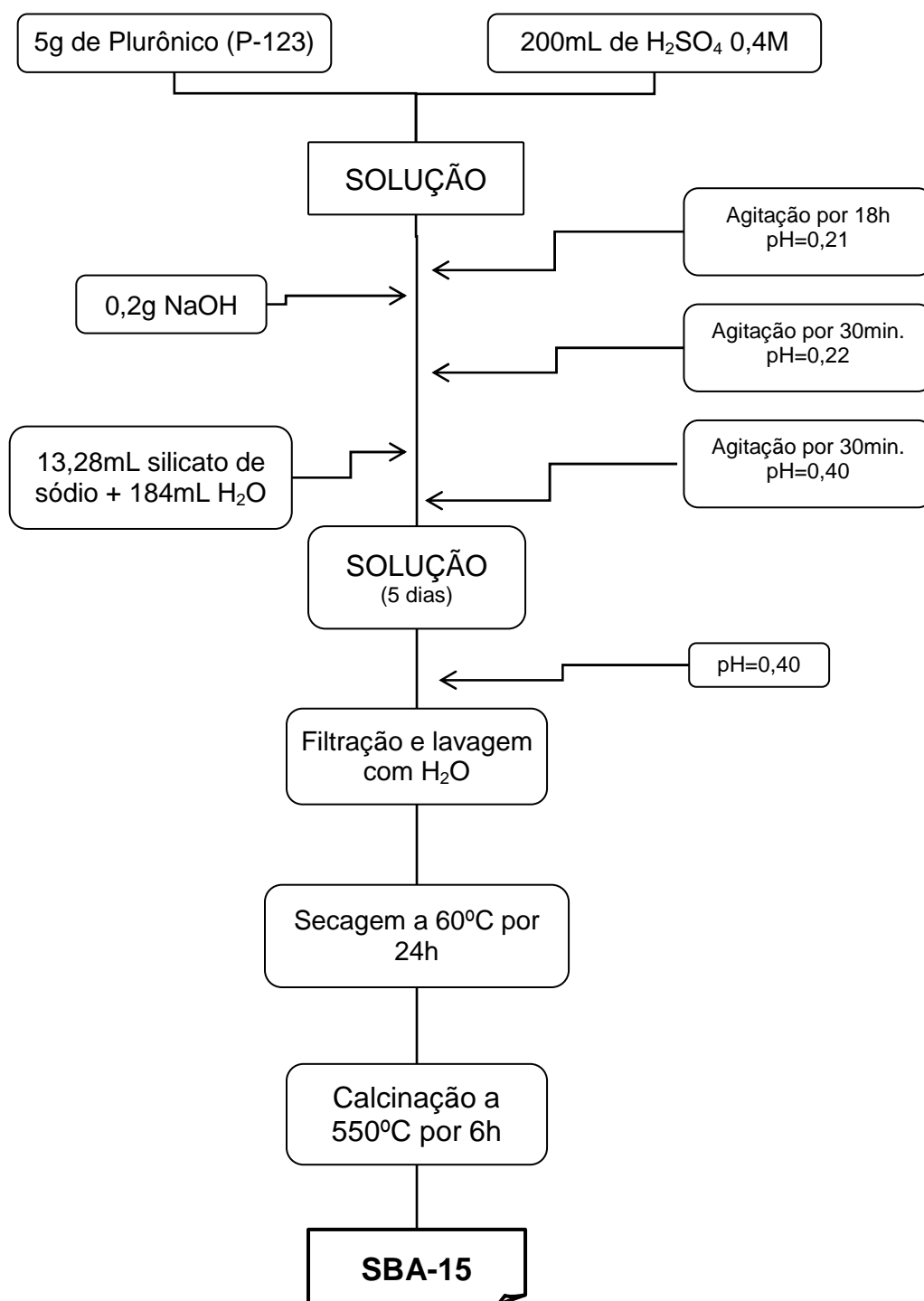


Figura 3.3: Fluxograma de síntese do suporte SBA-15 [125].

III.3. Preparação dos Catalisadores Suportados

Os precursores dos catalisadores foram obtidos impregnando o suporte SBA-15 com óxido de cálcio mediante o método de umidade incipiente. Este método consiste primeiramente na determinação do volume mínimo de impregnação. Para isto adicionou-se lentamente água, com o auxílio de uma micropipeta, sobre uma quantidade conhecida do suporte, em forma de pó, até que este ficasse totalmente umedecido. Para o suporte SBA-15 sintetizado, o volume incipiente obtido foi de 2,296 mL/g.

Uma vez conhecido o volume de impregnação, foram feitas soluções aquosas de acetato de cálcio ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), com os percentuais de impregnações desejados (4-20% de CaO) e assim realizadas as impregnações do suporte, seguidas de secagem a 60°C e calcinação a uma velocidade de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 600°C , em que foi mantido o material por 6h em todos os casos (figura 3.4). Os catalisadores foram nomeados de SBA15-nCaO, onde n é o percentual mássico de óxido de cálcio incorporado ao suporte, o qual foi determinado por ICP-AES.

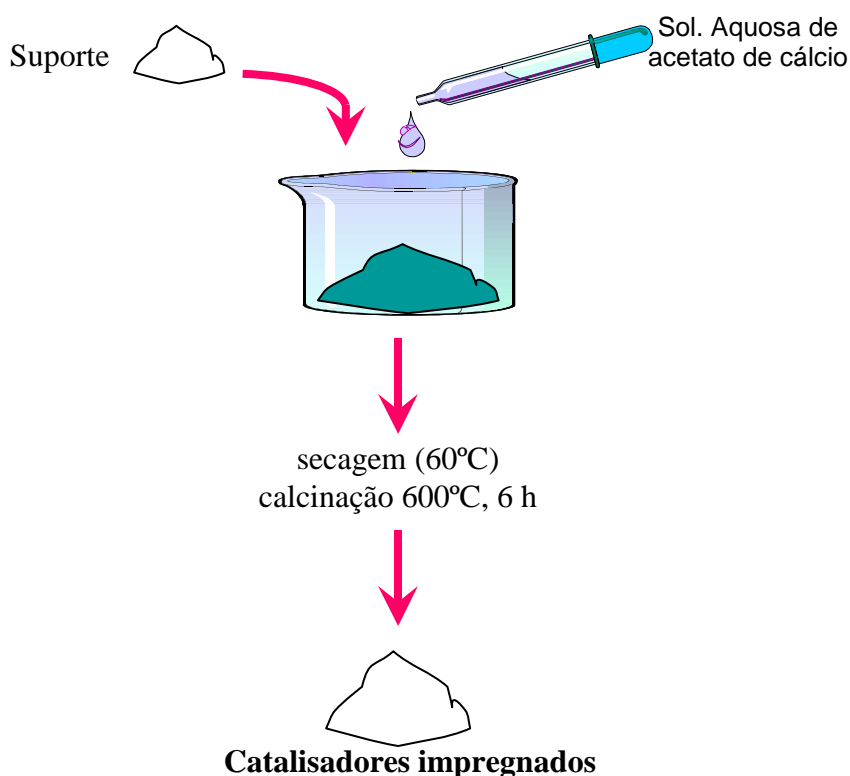


Figura 3.4: Esquema de impregnação do suporte pelo método do volume incipiente.

CAPÍTULO IV
CATALISADORES DE
ÓXIDOS METÁLICOS

Devido à crescente busca por catalisadores heterogêneos que possam ser aplicados em reações de transesterificação, diversos autores vêm testando a aplicação de óxidos metálicos em substituição à reação homogênea geralmente utilizada.

As propriedades texturais dos materiais sintetizados dependem das condições experimentais empregadas na obtenção dos óxidos metálicos, seja para a aplicação destes como catalisadores ou como suportes.

Óxidos mistos de Mg/Al obtidos a partir da calcinação de hidrotalcitas são sólidos com propriedades básicas interessantes [125] que vêm mostrando boa atividade catalítica em reações de transesterificação [11,126,127]. A estrutura das hidrotalcitas é baseada em hidróxidos laminares de camadas duplas, formadas por camadas de hidróxidos do tipo $(Mg(OH)_2)$ contendo cátions M^{2+} e M^{2-} coordenados octaedricamente [18,128].

O uso de metais alcalinos terrosos como catalisadores heterogêneos em alcoólises foi estudado por Gryglewicz [129]. Di Serio *et al.* [21] publicaram um estudo a respeito do uso de MgO e hidrotalcitas calcinadas em reações de transesterificação de óleo de soja com metanol. Neste estudo, os autores concluíram que existe uma correlação entre os resultados catalíticos, a basicidade e as características texturais dos catalisadores, as quais dependem do tipo de precursor e do método de preparação. Estes catalisadores, quando postos em contato com o ar, encontram-se carbonatados e este carbonato é inerte na reação de transesterificação de triglicerídeos. A forte basicidades destes óxidos alcalinos e alcalinos terrosos só aparece após o tratamento térmico a alta temperatura, com a obtenção do óxido metálico correspondente [130]. Trabalhos na literatura afirmam ainda que os óxidos mistos CaO-MgO exibem uma maior força básica que o MgO puro [131,132].

O CaO mássico e o CaO dopado com Li se apresentam como catalisadores sólidos básicos bastante efetivos em reações de transesterificação do tributirato de glicerol com butanoato de metila comercial, apresentando boa atividade catalítica com valores de conversão superior a 95% após 30 minutos de reação [133]. No caso de um sistema KF/CaO de maior atividade, foi observada a existência de uma nova fase depois da etapa de calcinação a alta temperatura [134].

Reddy *et al.* [12] aplicaram o CaO nanocristalino para reações de transesterificação de óleos vegetais com metanol e observaram conversões superiores a 99%. Além disso,

a desativação deste catalisador só foi observada depois de 7 ciclos de reação com óleo de soja e três ciclos com gorduras derivadas de frango, o que foi atribuído à presença de impurezas orgânicas ou umidade. Entretanto, estes autores não avaliaram o grau de lixiviação dos catalisadores estudados, não podendo então descartar a possibilidade de contribuição de um processo homogêneo à transesterificação com catalisadores sólidos. A lixiviação do CaO foi observada em estudos análogos [24], nos quais a obtenção de biodiesel a partir de óleo vegetal e metanol necessitou de uma etapa de descalcificação para purificar o biodiesel e eliminar o óxido de cálcio lixiviado no meio reacional.

Seguindo este contexto de utilização de óxidos metálicos básicos em reações de transesterificação e com o objetivo de aumentar a estabilidade dos óxidos frente a presença de metanol, no presente estudo foram sintetizados catalisadores mássicos de óxidos de MgCa e MgAl a partir da calcinação de hidrotalcitas (hidróxidos laminares duplos).

IV.1. Síntese dos Catalisadores Mássicos

Os óxidos mistos de MgAl e MgCa com diferentes relações molares Mg/M (M=Al ou Ca) foram preparados através do método de co-precipitação com subsequente calcinação para eliminação dos precursores. Estes catalisadores foram obtidos adicionando-se lentamente uma solução aquosa dos nitratos dos metais correspondentes (Mg/Ca ou Mg/Al) a uma solução aquosa nas concentrações de síntese desejadas contendo Na_2CO_3 e NaOH, mantendo fixa a razão $\text{OH}^-/(\text{Mg}+\text{Me})$ igual a 0,3. A precipitação foi realizada sob agitação vigorosa a 65°C por um dia. Em seguida, os sólidos obtidos foram filtrados, lavados com água deionizada em abundância e secos a 60°C . As amostras de Mg/Al foram calcinadas a 500°C por 6h com taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, enquanto que as amostras de Mg/Ca, devido à estabilidade do óxido de cálcio (ver apêndice A), foram calcinadas a 800°C nas mesmas condições acima citadas (figura 4.1). Os catalisadores foram nomeados MgMx, onde x é a relação molar Mg/M.

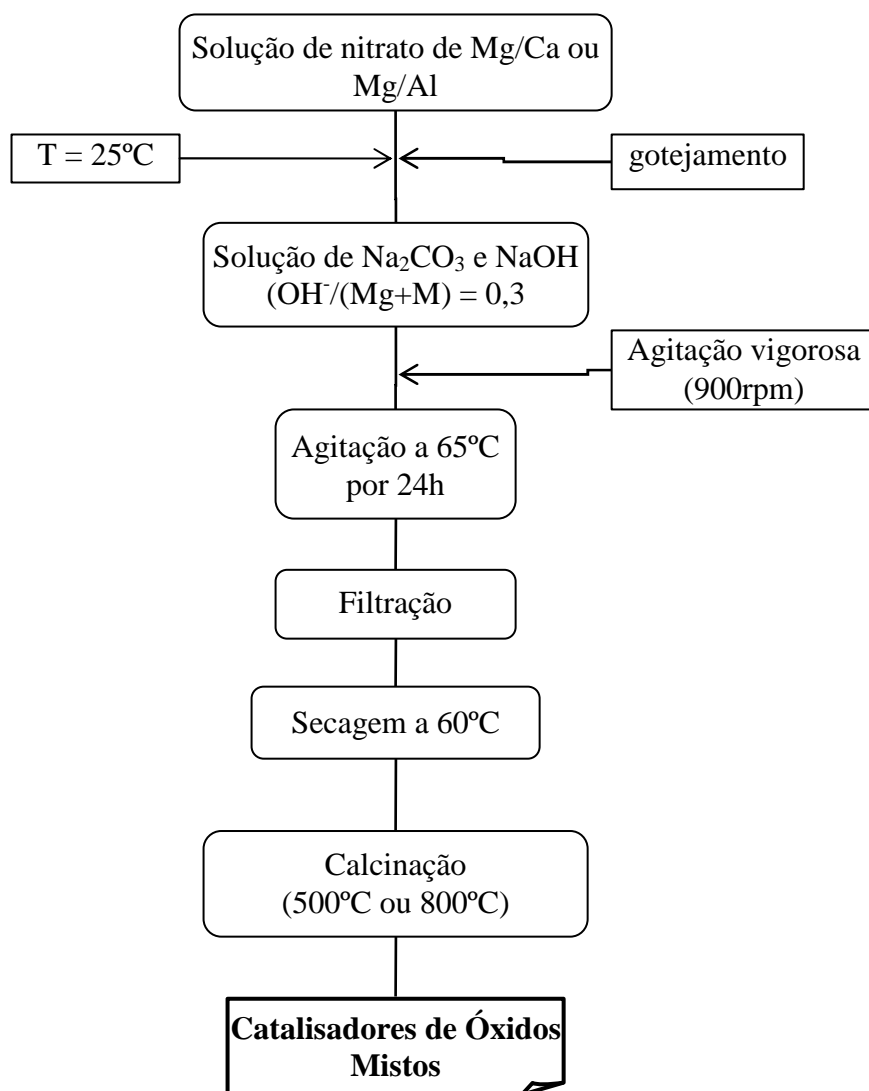


Figura 4.1: Fluxograma de síntese dos catalisadores de óxidos mistos.

CAPÍTULO V
CARACTERIZAÇÃO
DOS CATALISADORES

As propriedades da superfície dos catalisadores básicos heterogêneos vêm sendo estudadas por vários métodos, através dos quais a existência de sítios básicos pode ser identificada [130]. Diferentes métodos de caracterização fornecem informações a respeito da superfície dos materiais. Uma única técnica de caracterização não pode fornecer isoladamente todas as informações necessárias a respeito das propriedades dos sítios básicos. A integração do conjunto de resultados obtidos por diferentes técnicas de caracterização pode tornar possível o entendimento e compreensão das estruturas, reatividades, forças e quantidades de sítios básicos nas superfícies dos catalisadores estudados. Nesta seção serão descritos os diferentes métodos de caracterização utilizados neste trabalho para o conhecimento dos materiais sólidos preparados.

Todo procedimento de caracterização dos catalisadores foi realizado nos Laboratórios do Departamento de Química Inorgânica da Universidade de Málaga durante o estágio de “doutorado sanduíche”.

V. 1. Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-x foi empregada com o intuito de determinar as fases cristalinas presentes nos sólidos, visto que cada fase cristalina possui sinais de difração de raios-X característicos e regulares [135].

O estudo de Difração de Raios-X (DRX) foi realizado em um difratômetro Siemens D5000 com geometria ($\theta/2\theta$) Bragg-Brentano usando a radiação K_{α} de Cu e equipado com um monocromador de grafite. A Tabela 5.1 mostra as condições de trabalho utilizadas para esta técnica.

Tabela 5.1: Condições de trabalho da análise de DRX

Parâmetros	Valores
Tensão	40,0 kV
Intensidade	30 mA
Abertura da janela	0,6-2°
Abertura do contador	0,05-0,2°
Velocidade de varredura	0,01-0,02° (2 θ)
Tempo de integração	1-2 s

Esta técnica de caracterização de materiais se baseia na medida da emissão, absorção, dispersão, fluorescência e difração da radiação eletromagnética. A técnica de DRX faz incidir um feixe de raios-X monocromático sobre a amostra sólida a ser analisada e a difração de raios-X acontecerá quando o espaço entre as superfícies dos átomos seja aproximadamente da mesma magnitude que a longitude de onda da radiação utilizada e, ainda, quando exista uma distribuição regular dos planos de dispersão [130].

Para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida a Lei de Bragg (equação 5.1):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5.1)$$

onde, n é um número inteiro, λ é a longitude de onda do feixe de raios-X utilizado, d é a separação entre os planos do cristal e θ é o ângulo de incidência dos raios-X. A identificação das espécies a partir do difratograma resultante se baseia na posição das linhas de difração e suas intensidades relativas.

A largura dos picos de difração de raios-X depende da cristalinidade do material e do tamanho dos cristais. A medida que o tamanho médio dos cristais cresce, a extensão angular do pico diminui. É possível quantificar o tamanho médio dos cristais presentes em uma amostra medindo a largura de um dado pico a meia altura (FWHM) a partir do difratograma do pó e aplicando a equação de Scherrer (equação 5.2) [135].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.2)$$

β é a largura do pico selecionado (normalmente o de maior intensidade) e pode ser calculado através da equação $\beta^2 = B^2 - b^2$, onde B é a largura experimental (FWHM) e b é uma correção devida ao equipamento utilizado; K é um fator de forma do cristal (0,7 – 1,7, normalmente = 0,9); λ é o comprimento de onda correspondente e θ é o ângulo de Bragg do pico considerado. O valor da correção b acima citada está relacionado com a largura mínima do pico que cada difratômetro fornece. Este valor é obtido empregando-se um monocristal, normalmente de alumínio, no lugar da amostra e registrando o difratograma.

V.2. Análise Elementar (H, C, N)

Para uma avaliação da eficiência do processo de eliminação dos direcionadores de estruturas (material orgânico) por calcinação, foram analisados os teores de hidrogênio, carbono, e nitrogênio presentes nos catalisadores sintetizados. O principal método para a determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio é a técnica de microcombustão [135].

As amostras foram analisadas em um analisador elementar PERKIN-ELMER 2400 CHN equipado com um forno de pirólise LECO VTF900.

V.3. Análise Química via Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)

Essa técnica se baseia no estudo da emissão de radiação por átomos ou íons livres em seu estado excitado. Na espectroscopia de emissão atômica os atomizadores não só convertem os componentes das amostras em átomos ou íons elementares, mas também, excitam uma fração dessas espécies a altos estados eletrônicos. A espectroscopia de emissão atômica por plasma consiste essencialmente na separação das longitudes de onda que se interessa medir, visto que a radiação emitida pelos átomos e íons excitados é abundante e muito variada [135]. Devido ao uso de altas temperaturas, há uma baixa interferência entre os elementos. Outra vantagem desta técnica é que para a maioria dos elementos, é possível se conseguir um bom espectro em um único conjunto de condições de excitação. [136].

As amostras analisadas foram digeridas em uma solução de ácido nítrico 2% e a determinação analítica foi realizada em um espectrofotômetro de emissão atômica modelo ELAN DRC-e.

V.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi estudada mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada em equipamento JEOL SM 840. As amostras foram colocadas sobre um porta amostra de alumínio e cobertas com uma fina camada de ouro utilizando o acessório JEOL Íon Sputter JFC 1100.

Nesta técnica faz-se passar um feixe de elétrons através das lentes condensadoras e objetivas, executando uma varredura ao longo da amostra, enquanto um detector conta o número de elétrons secundários de baixa energia emitidos por cada ponto da superfície [135]. Duas grandes vantagens desta técnica são a gama de aplicações e a profundidade do campo da imagem. A profundidade do campo da imagem é a propriedade pela qual as imagens de MEV podem focar superfícies que se encontram a diferentes alturas.

V.5. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

A análise de superfícies por XPS implica na irradiação de um sólido, em condições de alto vácuo, com raios-X brandos e monoenergéticos. Esta técnica se baseia na análise da energia dos elétrons emitidos por efeito fotoelétrico [137].

Uma irradiação com fótons de raios-X é incidida e quando um fóton de energia $h\nu$ interage com um elétron em um nível com uma energia de ligação EB, a energia do fóton é transferida ao elétron, como resultado da emissão de um fotoelétron com uma dada energia cinética (EK) (equação 5.3)

$$EK = h\nu - EB - \phi \quad (5.3)$$

onde ϕ é a função de trabalho do equipamento, que é pequena e quase constante.

Os espectros de XPS foram obtidos em um espectrofotômetro Physical Electronics PHI-5700 equipado com uma fonte dupla de radiação de raios-X de Mg K α ($h\nu = 1253,6$ eV) e de Al K α ($h\nu = 1483,6$ eV). Os espectros foram registrados a um ângulo de 45° em um analisador hemisférico multicanal Eletronics modelo 80-365B. Para a análise dos dados, foi utilizado o software PHI ACCESS ESCA-V6.0 F, enquanto que os espectros obtidos foram ajustados fazendo-se uso de curvas Gauss-Lorentz. Foi possível então, desta forma, determinar a forma precisa de ligação dos níveis internos dos diferentes elementos que compunham as amostras estudadas.

A espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) é uma técnica que permite se ter o conhecimento do estado de oxidação e natureza química das espécies presentes na superfície do material estudado, visto que as informações detectadas dos fotoelétrons são provenientes de um espessor médio superficial de 4,0nm [137]. O poder médio de penetração varia entre 20-50 Å, a depender do material a ser analisado.

V.6. Adsorção e Dessorção de Nitrogênio a -196°C

As características texturais dos suportes e catalisadores foram avaliadas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196°C em um analisador de área superficial e porosidade ASAP 2020 da marca Micromeritics. Com a utilização desta técnica, foi determinada a superfície específica, o volume de poros e a distribuição do tamanho dos poros referentes aos materiais sintetizados.

Antes do início da adsorção de nitrogênio as amostras foram submetidas a um processo de degaseificação por 12h. Neste processo de limpeza utilizou-se uma temperatura de 200°C e pressão de aproximadamente 2,7 Pa.

A temperatura de -196°C utilizada para a adsorção de nitrogênio é alcançada termostalizando o porta-amostra com um dewar com N₂ líquido. As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196°C são construídas com os volumes de N₂ adsorvidos expressos em condições estáticas de pressão e temperatura a diferentes pressões relativas de equilíbrio.

Para o cálculo da superfície específica fez-se o uso da equação BET (equação 5.4), proposta por Brunauer, Emmet e Teller em 1938 [138]. Esta equação permite a determinação de forma experimental do número de moléculas requeridas para que seja formada uma monocamada sobre a superfície do adsorvente.

$$\frac{p}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (5.4)$$

$$C = e^{\frac{-(\Delta H_L - \Delta H_I)}{RT}} \quad (5.5)$$

onde, P₀ é a pressão de saturação, V_m é o volume de adsorbato (N₂) em relação a massa da amostra, necessário para cobrir o sólido com uma monocamada, V_{ads} é o volume de gás adsorvido por grama de sólido para uma pressão P, T é a temperatura absoluta, C é a constante BET e (ΔH_L-ΔH_I) é o calor de adsorção.

A equação BET é linear em intervalos de pressões relativas entre 0,05 a 0,35, sempre que C esteja compreendido entre 3 e 1000 [139]. A superfície específica BET é então obtida pela equação 5.6.

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m}{V_0} \right) NA \quad (5.6)$$

onde, N é o número de avogadro, A é a seção transversal do nitrogênio ($16,2 \text{ \AA}^2$) e V_0 é o volume molar.

O estudo da distribuição de tamanho de poros foi avaliado utilizando o modelo de poros cilíndricos abertos, desenvolvido por Cranston e Inkley [140].

V.7. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

A absorção de radiações eletromagnéticas por átomos ou moléculas exige que elas tenham energia apropriada e que haja um mecanismo de interação que permita a transferência de energia. O mecanismo apropriado à excitação vibracional é proporcionado pela variação periódica de dipolos elétricos na molécula durante as vibrações. A transferência de energia ocorre, então, por interação destes dipolos oscilatórios com o campo elétrico oscilatório da luz (radiação infravermelha) desde que a frequência com que ambos variam seja a mesma. A espectroscopia no infravermelho é uma técnica que estuda a interação entre a matéria e uma radiação em comprimentos de onda entre 0,7 e 1000 μm (radiação infravermelha).

Uma técnica de muita importância no estudo de sistemas moleculares complexos, a espectroscopia por transformada de Fourier representa uma alternativa muito elegante aos métodos tradicionais de análise de espectros moleculares na faixa do infravermelho. Uma vantagem teórica dos instrumentos com transformada de Fourier é que a sua óptica fornece um transporte de energia muito maior que instrumentos dispersivos [136].

Para o estudo de difração de espectroscopia no infravermelho fez-se o uso de um equipamento Shimadzu FTIR-8300. As amostras foram analisadas na forma de pó por meio de pastilhas de KBr.

V.8. Termodesorção Programada de CO₂ (TPD-CO₂)

Este método de caracterização é frequentemente utilizado para medir o número e a força de sítios básicos. A força e a quantidade dos sítios básicos são refletidas pela temperatura de dessorção e área do pico cromatográfico obtido respectivamente. Entretanto é muito difícil expressar o número de sítios básicos de forma quantitativa bem como sua força em uma escala definitiva [8]. A força relativa e o número relativo dos sítios básicos nos diferentes catalisadores podem ser estimados a partir da realização de diversos experimentos nas mesmas condições [130].

Para este estudo, foi utilizada a metodologia ilustrada na figura 5.1, em que uma amostra de 100mg do catalisador contida em um reator de quartzo foi inicialmente submetida a um processo de limpeza com fluxo de hélio de 100mL/min a uma temperatura de 800°C, durante uma hora. Após a diminuição da temperatura para 100°C, deu-se início a etapa de adsorção de CO₂ fazendo-se passar um fluxo de 50mL/min deste gás durante 1h. Passado este tempo, submeteu-se a amostra novamente ao processo de limpeza em fluxo de He por 1h dando-se início, posteriormente, ao processo de dessorção do CO₂. Neste processo, aumentou-se a temperatura do sistema à 800°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O CO₂ dessorvido foi detectado *on line* a partir de um cromatógrafo gasoso (Shimadzu GC-14A) equipado com TCD, após passar por um “trap” contendo uma mistura frigorífica (gelo e NaCl) para eliminação de traços de água.

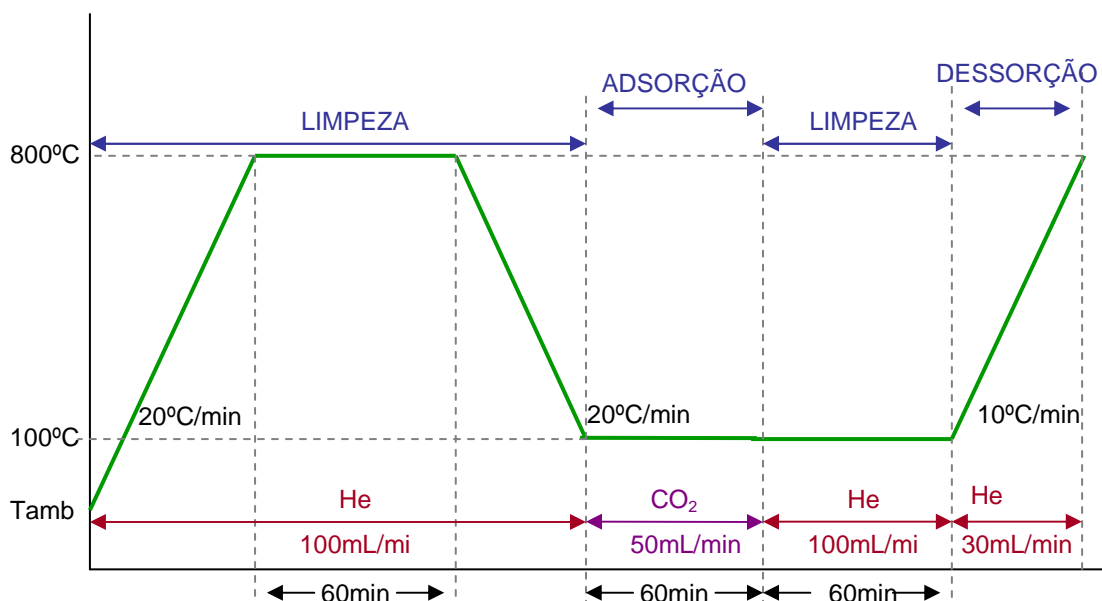


Figura 5.1: Esquema do processo de dessorção termo-programada de CO₂

V.9. Decomposição Catalítica de 2-propanol a 350°C

Para o estudo da basicidade efetiva dos catalisadores microporosos sintetizados neste estudo, foi utilizada a decomposição catalítica de 2-propanol a 350°C. Nesta técnica, colocou-se 30mg do catalisador sólido (tamanho de partículas entre 0,2-0,3mm) em um reator de leito fixo tubular de vidro, a pressão atmosférica. Os catalisadores de óxidos mistos (MgAl e MgCa) foram então previamente ativados por 3h (60ml/min.) a 600 e 800°C, respectivamente. O isopropanol foi alimentado no reator por um fluxo de He (seco por de peneira molecular, fluxo de 25ml/min) através de um condensador-saturador a 30°C, o qual trabalha a fluxo constante de isopropanol de 7,5%vol. Os produtos da reação foram analisados *on line* por um cromatógrafo gasoso (Shimadzu GC-14A) equipado com um detector de ionização de chama (DIC) e uma coluna capilar de sílica fundida SPB1.

CAPÍTULO VI
TESTES
CATALÍTICOS

Os estudos catalíticos dos materiais sintetizados foram realizados em dois sistemas diferentes: 1) reações metanólicas com butirato de etila, sistema este onde foram otimizados vários parâmetros da reação e 2) reação metanólica com óleo vegetal visando a produção de biodiesel. Os catalisadores sintetizados e empregados nas reações foram previamente ativados em fluxo de N₂ num reator de quartzo introduzido em um forno. Neste processo de ativação, os catalisadores foram submetidos a aquecimento a uma taxa de 20°C/min até que atingissem a temperatura de ativação (800°C para catalisadores contendo CaO e 500°C para catalisadores com AlO). Esta temperatura era mantida por uma hora e depois o catalisador era resfriado mantendo-se a atmosfera inerte do sistema.

VI.1. Reação Catalítica de Transesterificação do Butirato de Etila

A atividade catalítica dos catalisadores foi avaliada pela reação de transesterificação do butirato de etila com metanol em atmosfera inerte (N₂) e temperatura controlada. O sistema utilizado e ilustrado na Figura 6.1 consiste em um balão de fundo redondo com duas bocas, submerso em um banho de água a uma temperatura constante e controlada. Acoplado ao balão de fundo redondo está um condensador para evitar a perda dos reagentes e produtos voláteis por evaporação, cuja extremidade encontra-se fechada com um balão indicando a existência da atmosfera inerte no meio reacional. Após uma hora de reação o balão era submerso em um banho de gelo, até que atingisse a temperatura de 0°C, e fosse assim cessada a reação.

O catalisador era retirado do meio reacional através de filtração e os produtos da reação eram analisados em um cromatógrafo a gás (Shimadzu GC modelo 14A) equipado com um detector de ionização de chama (DIC) e uma coluna capilar de sílica fundida SPB1. As condições de trabalho no cromatógrafo foram: temperatura da coluna, 100°C; temperatura do injetor, 100°C e temperatura do detector, 200°C.



Figura 6.1: Ilustração do reator catalítico utilizado nas reações de transesterificação.

As análises do curso da reação foram acompanhadas através da medida da conversão em cada corrida catalítica. Para a determinação da conversão da reação, foi feita uma curva de calibração entre relação das áreas de butirato de etila / butirato de metila. Com este procedimento não se obteve apenas a curva de calibração necessária para a quantificação dos produtos das reações (figura 6.2), mas também minimizaram-se possíveis erros na injeção da amostra, visto que essa relação de áreas é independente do volume injetado no cromatógrafo.

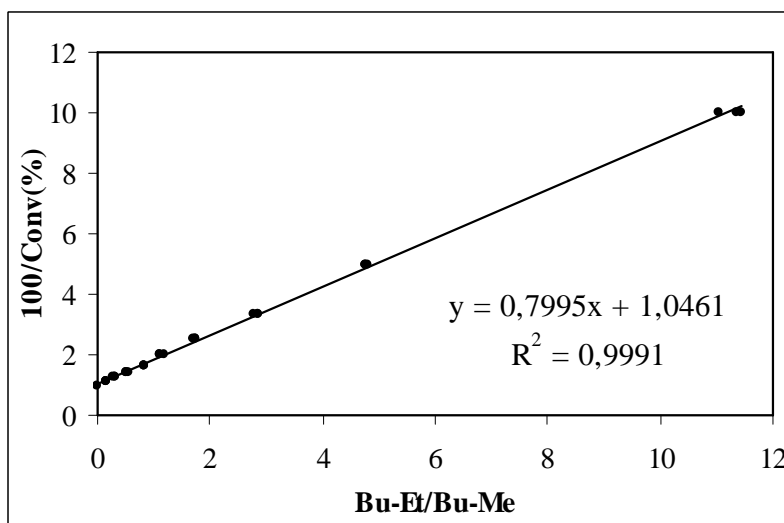


Figura 6.2: Curva de calibração empregada para os cálculos das conversões das reações.

VI.1.1. Condições da Reação de Transesterificação

Nos ensaios catalíticos, foram otimizadas variáveis como a relação molar metanol:butirato de etila, velocidade de agitação e temperatura da reação. Os parâmetros da reação heterogênea do butirato de etila com metanol foram otimizados fazendo-se uso de um planejamento fatorial 2^3 , no qual se requer uma seleção adequada dos fatores e níveis de resposta [73]. A resposta selecionada foi a conversão do butirato de etila em butirato de metila (Y) e os fatores experimentais escolhidos foram a temperatura da reação (T), a concentração do catalisador (C) e a relação molar metanol:butirato de etila (MR). A temperatura máxima de reação (60°C) foi determinada considerando o ponto de ebulição do metanol enquanto que a temperatura mínima estudada foi de 25°C, visto que para temperaturas menores fazia-se necessário um sistema de resfriamento, o que poderia vir a elevar o custo do processo. A concentração do catalisador foi variada entre 0,4 e 1,6% em peso. A estequiometria da reação metanol:butirato de etila é de 1:1, mas com o intuito de favorecer a reação de transesterificação, foram avaliados níveis entre 2:1 e 12:1. Em todos os experimentos a velocidade de agitação foi mantida constante em 1250rpm. Os catalisadores mais ativos cataliticamente foram empregados em reações para produção de biodiesel com óleos de mamona e girassol.

Foram feitos ainda ensaios de contribuição homogênea da reação para verificar se havia lixiviação do catalisador utilizado. Nestes ensaios, primeiramente colocaram-se em contato o metanol e o catalisador previamente ativado, deixando-se por 1h a 60°C (mesmas condições da reação de transesterificação). Em seguida o catalisador foi separado por filtração e o metanol foi colocado em contato com o butirato de etila nas mesmas condições anteriormente mencionadas. A presença de catalisador lixiviado verificar-se-ia caso houvesse conversão na segunda reação (metanol e butirato de etila).

VI.2. Reações de Transesterificação com Óleo Vegetal

Para a realização do estudo do processo catalítico de transesterificação com óleo vegetal fez-se o uso de um reator de três bocas. Em uma das bocas do reator conectou-se o condensador de refluxo, na outra se introduziu o termômetro para o controle da temperatura e a terceira boca foi utilizada para tomada de amostras.

As reações foram realizadas em atmosfera inerte de N₂ fazendo-se uso de uma relação molar metanol:óleo vegetal de 12:1, temperatura de reação de 60°C e 1% em peso de catalisador. Foram retiradas alíquotas de 2mL em diferentes tempos de reação. Para garantir o término da reação, a cada alíquota adicionou-se 2mL de uma solução aquosa de HCl contendo o dobro da quantidade estequiométrica necessária para neutralizar a fase ativa existente no catalisador [14]. Após agitação por alguns minutos, se acrescentou 2mL diclorometano, submeteu-se a mistura à agitação e deixou-se em repouso para que houvesse a separação de fases (fase éster, contendo diclorometano; mono, di e triglicerídeos; ésteres metílicos de ácidos graxos e outra fase contendo glicerina, metanol, água, HCl diluído e CaCl₂). A fase éster foi separada e o diclorometano foi eliminado da fase éster por evaporação a 60°C.

O conteúdo dos ésteres metílicos foi determinado de acordo com o procedimento descrito na norma EN 14103 [107]. Para esta análise fez-se o uso de um cromatógrafo a gás Varian CP-3800 equipado com uma coluna capilar CP-WAX52CB e um detector de ionização de chamas (DIC). Para a preparação da amostra, pesou-se 250mg da fase éster a ser analisada, adicionou-se 5mL de uma solução de 10mg/L de n-hexadecano (padrão interno – C16) em n-heptano. Agitou-se vigorosamente e depois se injetou 1μL no cromatógrafo.

O teor dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi calculado como descrito na equação 6.1:

$$wt\% = \left[\frac{(\sum A_T - A_{PI})}{A_{PI}} \right] \frac{C_{PI} \times V_{PI} \times 100}{W} \quad (6.1)$$

onde, $\sum A_T$ é a área total dos picos dos ésteres metílicos; A_{PI} é a área do pico do padrão interno (n-hexadecano); C_{PI} é a concentração da solução do padrão interno (10mg/L); V_{PI} é o volume adicionado (em mL) da solução de n-hexadecano (5mL) e W é o peso em mg da amostra utilizada (250mg).

CAPÍTULO VII
RESULTADOS E
DISCUSSÃO

VII. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos com o estudo realizado em dois blocos distintos: catalisadores mesoporosos e catalisadores de óxidos de MgAl e MgCa. No caso dos catalisadores de óxidos mistos, foi utilizada uma amostra de hidrotalcita comercial (HTcom) para efeito de comparação dos resultados com os catalisadores sintetizados neste estudo. Cada um dos blocos constará dos resultados da caracterização dos materiais obtidos, bem como dos testes catalíticos realizados em cada caso.

VII.1. CATALISADORES MESOPOROSOS

VII.1.1. Caracterização dos catalisadores

VII.1.1.1. Análise Elementar

O método de preparação do material mesoporoso empregado neste estudo é similar aos utilizados para síntese de zeólitos. A principal diferença está no emprego de espécies orgânicas, tipo surfactantes, as quais se agrupam em micelas (cristais líquidos), podendo estas atuar como direcionadores de estruturas, diferentemente dos zeólitos onde são as moléculas inorgânicas que exercem esta função [141]. Esses direcionadores de estrutura são fluidos com um ordenamento determinado sobre os quais se forma o esqueleto inorgânico. A eliminação dessas espécies orgânicas não provoca colapso na estrutura do catalisador, mas conduz o material poroso a um arranjo mesoporoso hexagonal e cúbico [142].

Os resultados da análise química elementar do suporte SBA-15 revelam que o método de calcinação empregado na síntese do suporte (550°C por 6h) é eficiente para a remoção dos compostos orgânicos provenientes do surfactante, visto que o percentual de carbono contido na amostra é inferior a 0,02% em peso (tabela 7.1). O teor de hidrogênio detectado nesta análise se deve aos grupos silanóis superficiais, já que se espera que dentro da estrutura todos estes grupos tenham se condensado para formar Si-O-Si. Além disso, a presença de água de hidratação nos poros do suporte também reflete nos resultados do teor de hidrogênio para esta técnica de caracterização.

Tabela 7.1: Análise de CHN do suporte mesoporoso SBA-15

Amostra	%C	%H	%N
SBA-15	0,014	1,116	0,005

VII.1.1.2. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X (DRX) de baixo ângulo do suporte, calcinado a 550°C e ativado a 800°C (Figura 7.1), exibem um único pico intenso de difração. Embora o suporte SBA-15 tenha sido sintetizado a temperatura ambiente em meio ácido, sem nenhum tratamento hidrotérmico posterior, podem-se evidenciar picos em $2\theta \sim 2-3^\circ$ que correspondem aos planos (1 0 0) e (2 0 0). No entanto, o valor do parâmetro da célula unitária a_0 , 8,8nm (calculada por $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$) é menor que o obtido em sínteses sob condições hidrotermais, geralmente 10nm [143]. Este mesmo comportamento pode ser ainda observado após a ativação do suporte (tratamento a 800°C por 1h sob fluxo de N_2), comprovando assim a sua estabilidade térmica, apesar de ter havido uma alteração estrutural, em que se nota que o pico correspondente à reflexão d_{100} passou de 7,6 para 6,9nm. Este pico de difração a baixo ângulo é mantido após a incorporação do CaO no suporte, indicando que a estrutura mesoporosa hexagonal do SBA-15 é mantida após a impregnação e ativação térmica do catalisador. Entretanto, o MCM-41, suporte mesoporoso hexagonal, com estrutura similar ao sintetizado neste trabalho, após impregnação e tratamento térmico a 800°C, não apresenta o sinal de difração a baixo ângulo característico, o que indica ter havido um colapso estrutural da rede mesoporosa [85] (apêndice A).

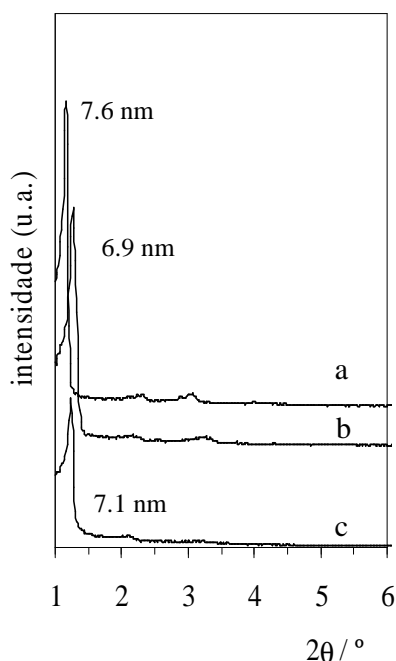


Figura 7.1: DRX a baixo ângulo do suporte SBA-15 (a) calcinado a 550°C (b) calcinado a 800°C e (c) do catalisador SBA15-14CaO calcinado a 800°C.

Na Figura 7.2 (figura inserida) estão ilustrados os DRX de alto ângulo dos catalisadores de CaO suportados sobre SBA-15 e ativados a 550°C e 800°C. No catalisador ativado a temperatura menor pode-se verificar picos referentes à CaCO_3 e CaO, o que não é observado quando este catalisador é ativado a 800°C. Os demais difratogramas apresentados na figura 7.2 correspondem aos catalisadores de CaO suportados sobre SBA-15 em diferentes proporções. Em todos eles são observadas as linhas de difração do óxido de cálcio cúbico, indicando assim a decomposição do acetato de cálcio em óxido com a temperatura empregada e a presença destes materiais na superfície do catalisador. Isto pode ser confirmado pelas análises de térmicas realizadas para o hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio (ver resultados no apêndice A). Os picos estreitos observados nos difratogramas de raios-X apontam para a existência de uma grande cristalinidade na superfície do suporte mesoporoso.

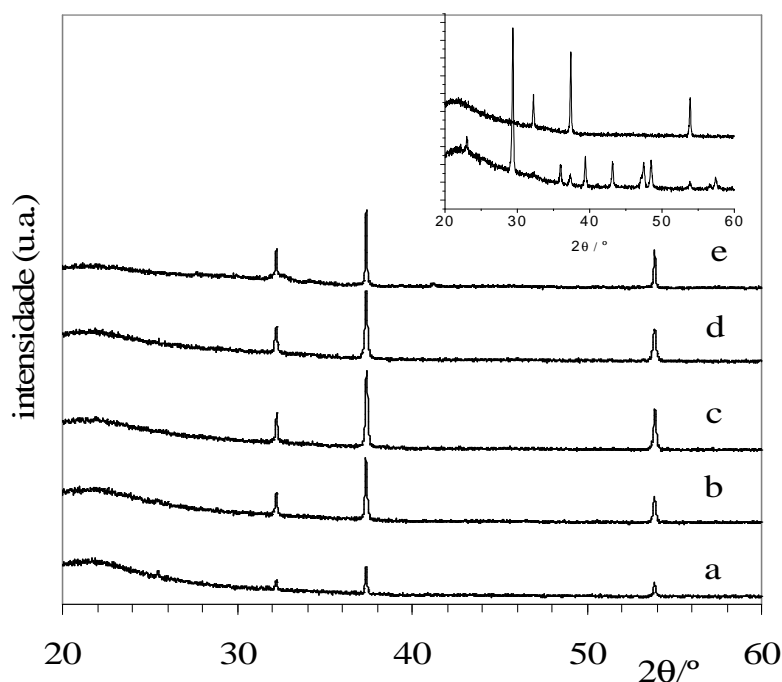


Figura 7.2: DRX a alto ângulo do CaO suportado sobre SBA-15 e calcinado a 800°C (a). SBA15-4CaO, (b) SBA15-6CaO, (c) SBA15-8CaO, (d) SBA15-14CaO e (e) SBA15-20CaO (figura inserida: SBA15-14CaO calcinado a 550°C (abaixo) e 800°C (acima)).

VII.1.1.3. Análise Química via Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)

Os resultados da análise química via ICP-AES (tabela 7.2), mostram que os percentuais reais de impregnação de CaO em toda a série de catalisadores mesoporosos condizem com os valores teóricos calculados para a impregnação, confirmando assim a eficiência do método empregado.

Tabela 7.2: Resultados da análise de ICP-AES.

Catalisador	CaO (%peso)
SBA15-4CaO	3,5
SBA15-6CaO	6,2
SBA15-8CaO	8,0
SBA15-14CaO	14,2
SBA15-20CaO	19,8

VII.1.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microscopias eletrônicas de varredura do suporte SBA-15 e do catalisador SBA15-14CaO (figura 7.3) mostram agregados de partículas planas, que têm os seus tamanhos variando entre 0,5 e 3 μm . Partículas distintas do observado no suporte são visíveis na superfície externa do suporte, corroborando com a discussão a respeito da existência de partículas de óxido e carbonato de cálcio, a partir das análises de DRX. Para a confirmação da presença de partículas de óxido e carbonato de cálcio nos catalisadores foram feitas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para toda a série de catalisadores as quais estão no apêndice A, juntamente com as demais espectroscopias eletrônicas de varreduras de toda a série de catalisadores mesoporosos sintetizados.

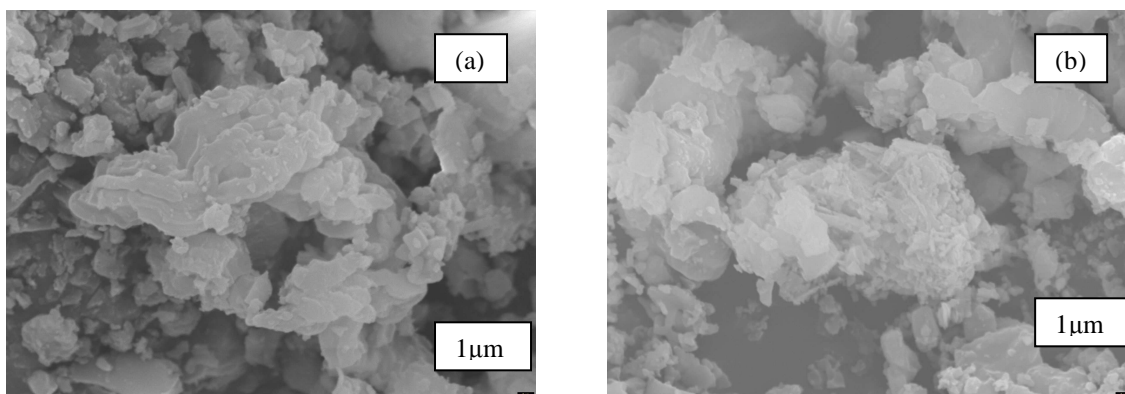


Figura 7.3 Microscopias eletrônicas de varredura de amostras do suporte SBA-15 (a) e do catalisador SBA15-14CaO(b).

VII.1.1.5. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

Os resultados referentes à caracterização da superfície dos catalisadores mesoporosos sintetizados, por XPS, são mostrados na tabela 7.3 e nas figuras 7.4 e 7.5. Os espectros dos diferentes catalisadores de CaO suportados sobre SBA-15 são muito similares e a variação dos valores da energia de ligação (BE) com a impregnação por CaO é muito pequena (apêndice A). O sinal O 1s é assimétrico, podendo ser decomposto em dois componentes a 530,6 e 532,5 eV, os quais podem ser associados ao CaO/CaCO₃ (CaO: 529,1–531,3 eV, CaCO₃: 530,5–531,5 eV) e ao suporte (533,0 eV). Na região de C 1s, três sinais são observados a 284,8; 287,2 e 289,6 eV, correspondentes ao grupos funcionais C–H, C–O e CO₃²⁻ respectivamente. Avaliando a

região Ca 2p, observa-se a existência de um dublete com separação em 3,5 eV; dos componentes $2p^{1/2}$ e $2p^{3/2}$, cujos valores das energias de ligação são 350,6–351,2 e 347,1–347,7 eV, respectivamente. Contudo não são observadas variações significativas das energias de ligação com a incorporação de CaO ao suporte, indicando assim uma interação similar entre a fase ativa e o suporte em toda a série de catalisadores mesoporosos sintetizados.

Tabela 7.3: Energias de ligação (eV) do suporte e dos catalisadores.

	Si 2p	O 1s		Ca 2p		C 1s		
SBA-15	103,7	532,5		-		284,7	286,4	289,2
SBA15-4CaO	103,6	530,9	532,8	347,7	351,1	284,9	286,4	289,9
SBA15-6CaO	103,5	530,9	532,8	347,5	350,9	284,9	286,9	289,8
SBA15-8CaO	103,5	530,2	532,6	347,3	350,8	284,9	287,1	289,6
	103,1	530,5	532,5	347,1	350,6	284,7	286,7	289,5
SBA15-14CaO*	103,3	530,3	532,5	347,2	350,7	284,8	286,6	289,6
	103,5	530,6	532,6	347,4	350,8	284,9	286,9	289,6

* os valores correspondem a três diferentes regiões do catalisador.

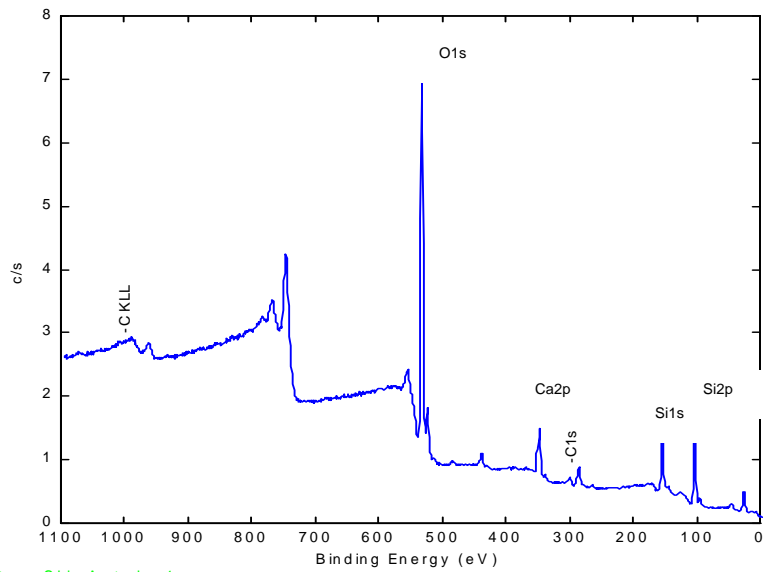


Figura 7.4: Espectro fotoeletrônico (XPS) geral do catalisador SBA15-14CaO.

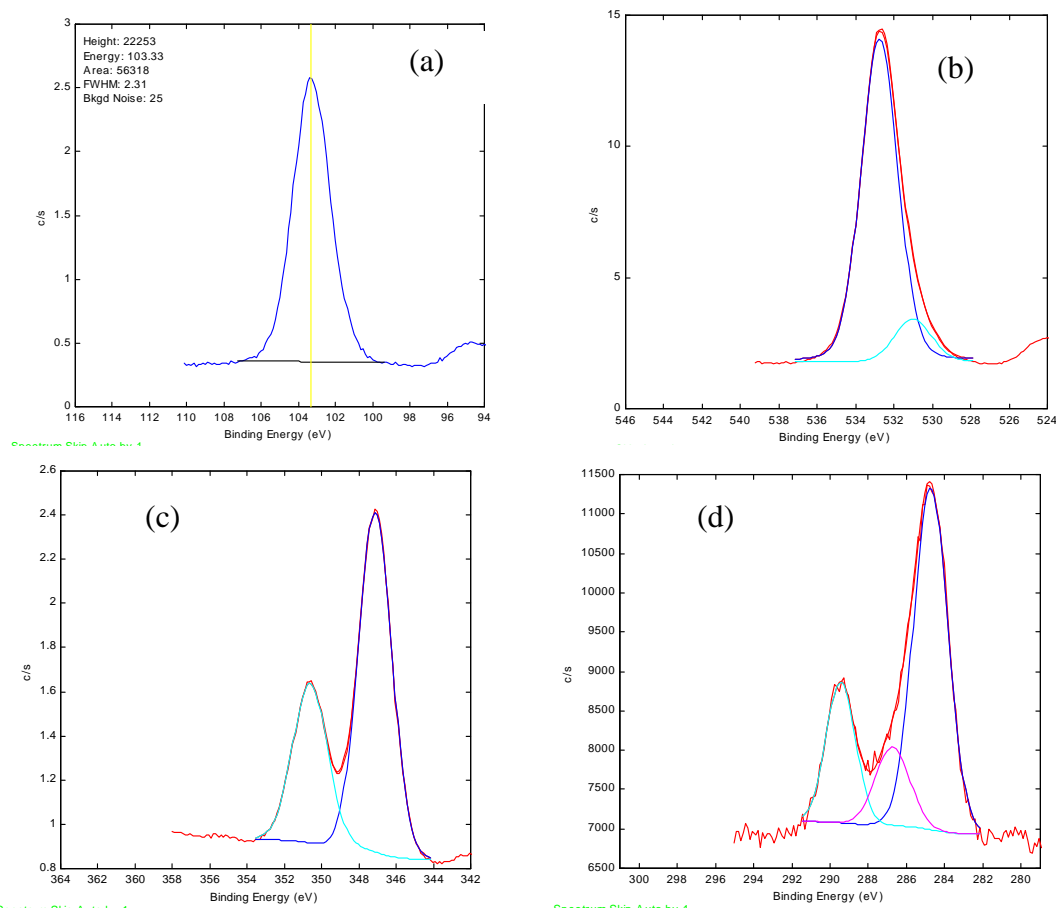


Figura 7.5: Regiões do catalisador SBA15-14CaO monitoradas por XPS, (a) Si2p; (b) O1s; (c) Ca2p e (d) C1s.

Por outro lado, a técnica de XPS também foi empregada para estudar o grau de dispersão das espécies de cálcio no catalisador. A figura 7.6(a) mostra a relação molar Si/Ca na superfície do catalisador, obtida por XPS, *versus* os valores obtidos por ICP. Os resultados mostram que a diferença entre os valores determinados por XPS e por ICP diminuem com o aumento da quantidade de CaO impregnada no catalisador, mostrando assim uma ótima dispersão da fase ativa, exceto para catalisadores com poucas quantidades de CaO. Além disso, as análises de diferentes regiões dos catalisadores mostram semelhantes concentrações molares de Si/Ca na superfície do catalisador, confirmando assim a distribuição homogênea das espécies de cálcio sobre o suporte SBA-15. A fim de confirmar esta suposição, um perfil de profundidade das amostras SBA15-8CaO e SBA15-14CaO foi realizado pela decapagem dos catalisadores com bombardeio de Ar^+ e observando a evolução das concentrações atômicas de Si e Ca em função do tempo de decapagem (figura 7.6(b)). O gráfico mostra que os percentuais de Ca não sofrem modificações significativas após 10min. de

tratamento (40nm de decapagem), e portanto, pode-se então afirmar que a distribuição de Ca no suporte SBA-15 é uniforme.

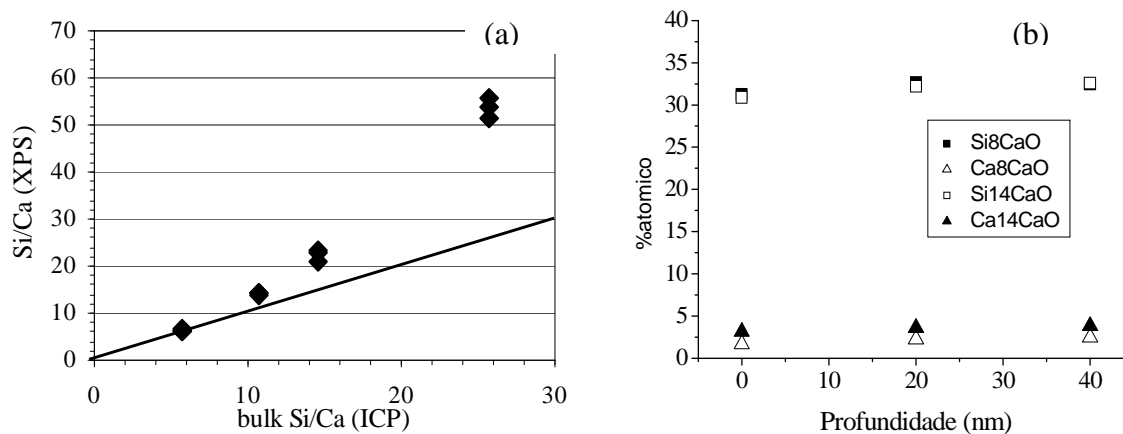


Figura 7.6: (a) Comparação da relação molar superficial determinada por XPS e os valores determinados por ICP em três diferentes regiões de cada catalisador sintetizado. (b) Evolução das concentrações atômicas de Ca e Si em função da profundidade do catalisador após decapagem com Ar^+ .

VII.1.1.6. Adsorção-dessorção de Nitrogênio a -196°C

Os parâmetros texturais e a espessura da parede (W) do suporte e dos catalisadores foram determinados como descrito no procedimento experimental e os resultados estão mostrados na Tabela 7.4. Os catalisadores de CaO suportados sobre SBA-15 apresentam uma diminuição significativa da área superficial e do volume de poros após o processo de impregnação. Além disso, a isoterma de adsorção-dessorção de N_2 do catalisador SBA15-14CaO não mostra o comportamento típico do suporte mesoporoso tal como o importante aumento na quantidade de N_2 adsorvido em uma reduzida faixa de pressões relativas (figura 7.7). O mesmo comportamento também é observado para os demais catalisadores da série SBA15-CaO (apêndice A). Este fato pode ser explicado não apenas pelo bloqueio parcial dos poros pela presença de grandes cristais de CaO, já observado pela técnica de raios-X e MEV, mas também pelo preenchimento dos poros do catalisador como verificado pela análise de XPS. Deve ser ainda notado que a distribuição do tamanho de poros do suporte exibe um máximo em 4,2 nm, o que contrasta com valores reportados na literatura para materiais do tipo SBA-15, geralmente maiores que 10nm [28]. Conforme indicado anteriormente, a

ausência do passo do tratamento hidrotérmico na síntese do suporte, modifica as características estruturais e texturais do mesmo.

Tabela 7.4: Parâmetros texturais dos catalisadores ativados a 800°C

Catalisadores	S_{BET} (m ² /g)	V_P (cm ³ /g)	d_p (av) (nm)	W (nm)
SBA-15	413	0,370	4,2	4,6
SBA15-4CaO	34	0,038	3,0	5,8
SBA15-6CaO	24	0,028	3,0	5,8
SBA15-8CaO	22	0,042	4,8	4,0
SBA15-14CaO	7	0,019	5,4	3,4

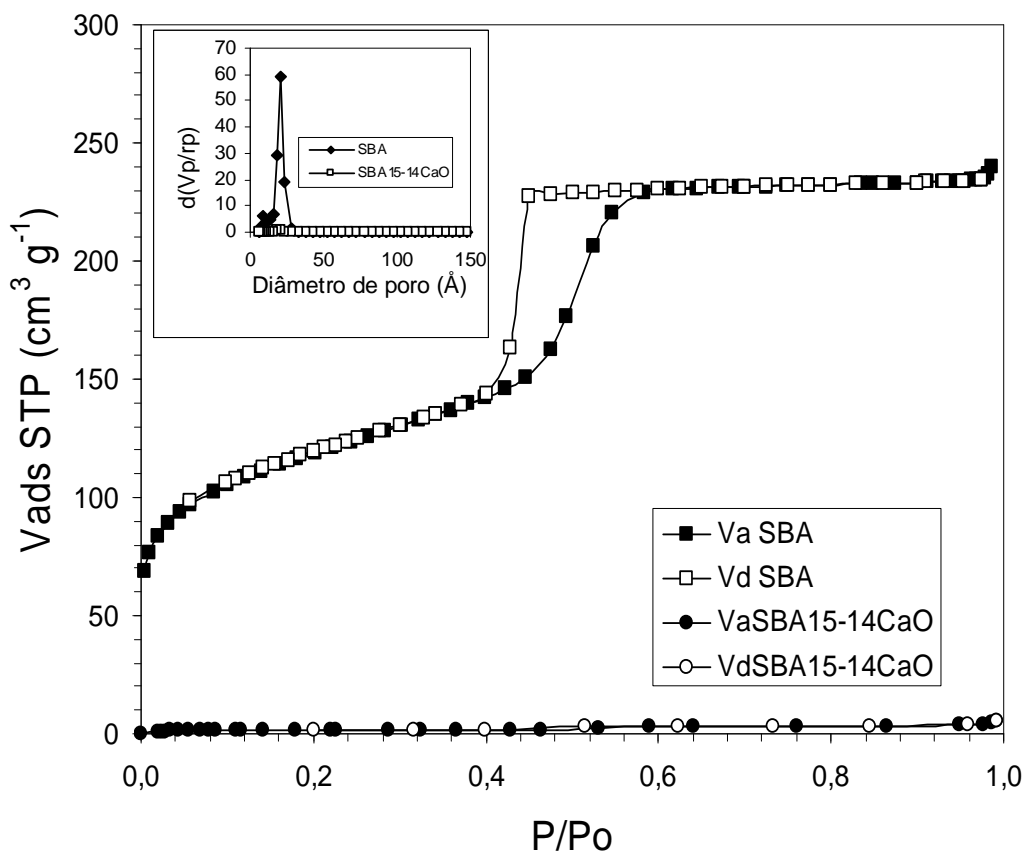


Figura 7.7: Isothermas de adsorção-dessorção de N₂ e distribuição de tamanho de poros determinada pelo método de Cranston e Inkley do suporte SBA-15 e do catalisador suportado SBA15-14CaO

VII.1.1.7. Infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR dos catalisadores sintetizados foram obtidos diretamente das amostras em pó por intermédio de pastilhas de KBr. A figura 7.8 mostra os espectros de FTIR obtidos neste estudo, onde pode-se verificar a presença de carbonato de cálcio nos catalisadores antes do tratamento térmico a 800°C. Os espectros apresentam bandas a 714, 877 e 1450 cm^{-1} , as quais podem corresponder aos modos vibracionais dos carbonatos mono e bidentados. No entanto, nos espectros de FTIR do suporte e dos catalisadores de CaO suportados nota-se a dominância dos modos vibracionais do estiramento assimétrico Si-O-Si, que aparecem em uma ampla faixa entre 990 e 1358 cm^{-1} . O modo de estiramento simétrico ocorre em 798 cm^{-1} enquanto que a banda em 469 cm^{-1} é atribuída ao modo de ligação Si-O-Si [139]. As bandas observadas em 1641 e 3460 cm^{-1} são associadas com a absorção de água pela amostra.

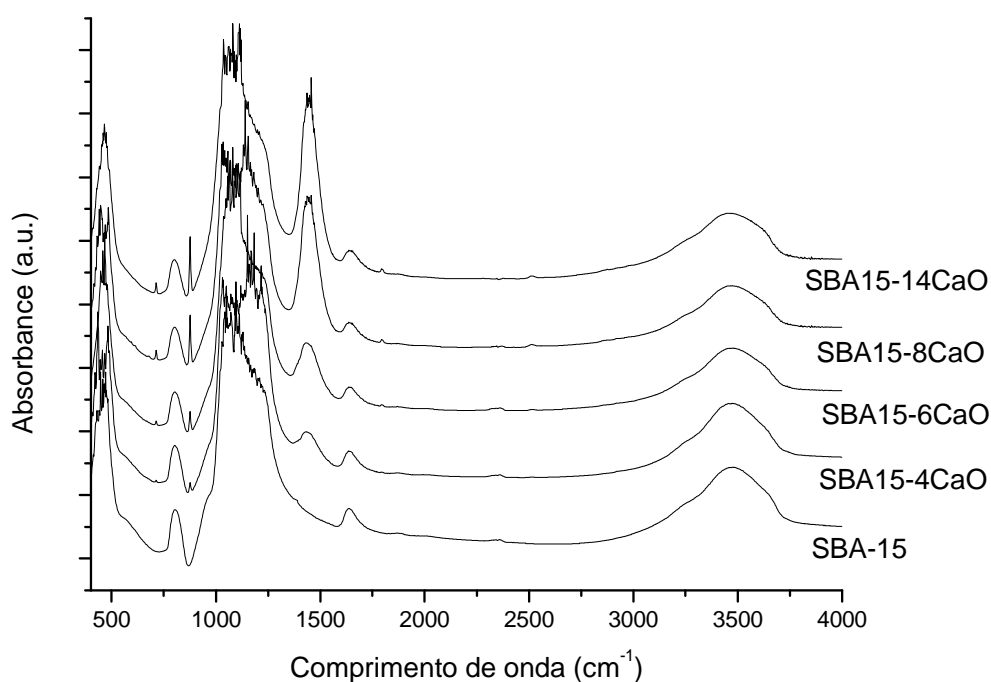


Figura 7.8: Espectros de FTIR do suporte SBA-15 e dos catalisadores de CaO suportados.

VII.1.1.8. Dessorção Termo Programada de CO₂ (TPD-CO₂)

O estudo da basicidade dos catalisadores sintetizados foi realizado mediante dessorção termo programada de CO₂ e os resultados estão mostrados na figura 7.9. Pode-se verificar que em todos os casos, uma ampla banda de dessorção é observada entre 427 e 627 K, onde a intensidade e a temperatura depende do teor de CaO contido nas amostras. Assim, o catalisador com a menor quantidade de CaO, denominado SBA15-4CaO, apresenta uma dessorção de CO₂ estendendo-se de 427 a 527 °C com um máximo na faixa de valores entre 477-527 °C. Com o aumento da quantidade de CaO nos catalisadores, a banda de dessorção torna-se mais intensa e mais claramente definida e o máximo de dessorção desloca-se à temperaturas mais elevadas, confirmando assim a alta basicidade do catalisador SBA15-14CaO. Uma exceção a este comportamento é observada nos resultados referentes ao catalisador SBA15-20CaO.

A estimativa da quantidade de CO₂ dessorvido (tabela 7.5) foi feita a partir da reta de calibração (figura 7.10) obtida após a injeção de diferentes volumes de CO₂ no cromatógrafo acoplado ao equipamento de TPD-CO₂ e feita a medida das áreas dos picos correspondente a cada quantidade.

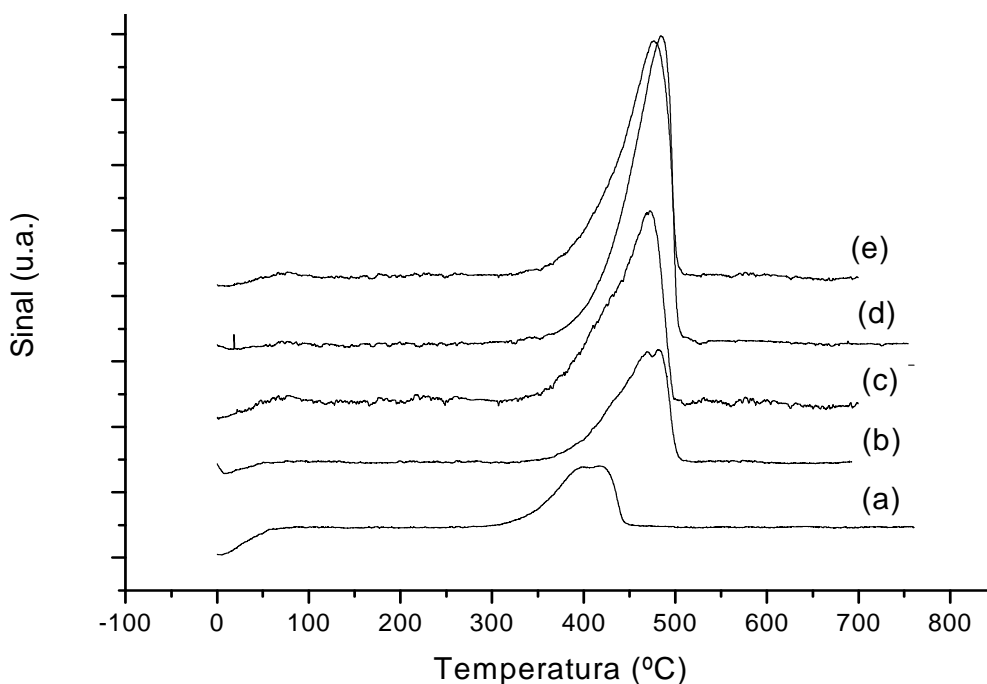
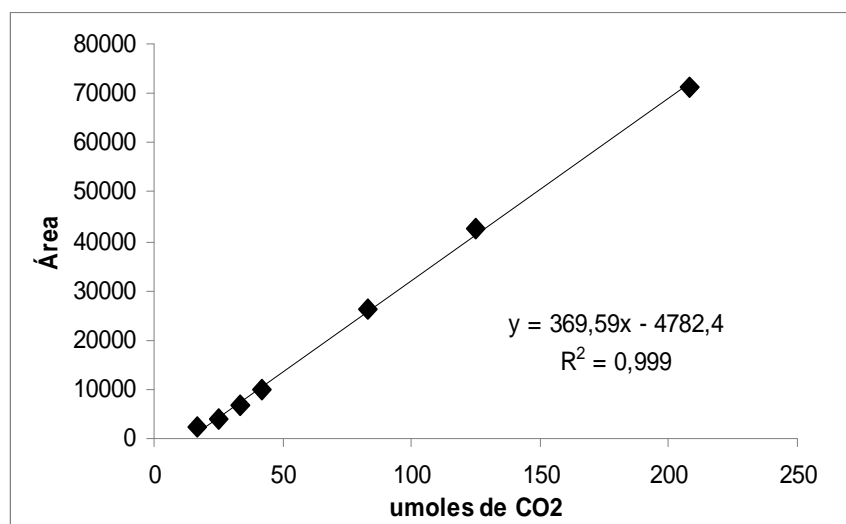


Figura 7.9: Dessorção termo programada de CO₂ dos catalisadores sintetizados, (a) SBA15-4CaO, (b) SBA15-6CaO, (c) SBA15-8CaO, (d) SBA15-14CaO e (e) SBA15-20CaO.

Tabela 7.5: Quantidade desorvida de CO₂ no estudo de TPD-CO₂

Catalisador	μmol de CO ₂	Basicidade (mmolCO ₂ /g)
SBA15-4CaO	20,99	0,21
SBA15-6CaO	34,98	0,35
SBA15-8CaO	60,10	0,60
SBA15-14CaO	79,05	0,79
SBA15-20CaO	75,46	0,75

Figura 7.10: Curva de Calibração para estimativa da quantidade CO₂ desorvido.

VII.1.2. Ensaios Catalíticos

A atividade dos catalisadores mesoporosos sintetizados na reação de transesterificação foi avaliada primeiramente pela reação do butirato de etila com metanol. Foram feitos ajustes dos parâmetros da reação através de um planejamento fatorial e o melhor catalisador testado foi então aplicado na reação metílica de produção de biodiesel a partir de óleos vegetais.

VII.1.2.1. Reação de Transesterificação do Butirato de Etila

Inicialmente as condições experimentais empregadas foram: temperatura da reação 60°C, atmosfera inerte (nitrogênio), velocidade de agitação, 1250rpm e 1h de tempo de reação. Parâmetros tais como temperatura de ativação do catalisador, quantidade do catalisador, relação molar metanol:butirato de etila e temperatura da reação foram otimizados com o intuito de encontrar um ótimo para a atividade catalítica no sistema em questão.

A partir da caracterização dos materiais verificou-se que é necessária uma temperatura de 800°C para que o CaCO_3 se transforme em CaO . Por esta razão, um estudo da influência da temperatura de ativação dos catalisadores em relação a performance catalítica foi realizado e os resultados são apresentados na figura 7.11. Todos os catalisadores mostraram-se inativos sem ativação prévia e o máximo de conversão foi atingido após ativação a 800°C.

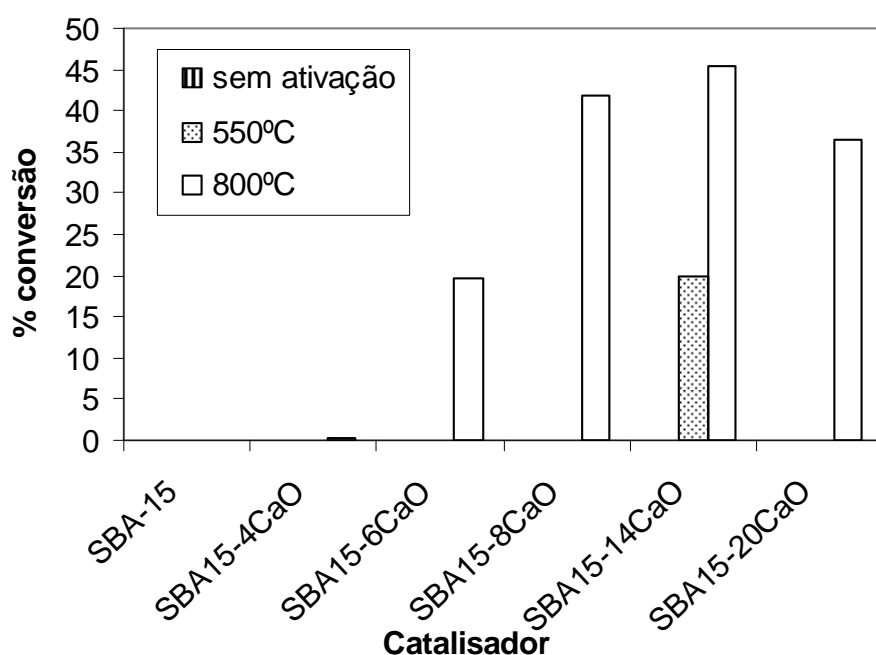


Figura 7.11: Conversão da reação de transesterificação do butirato de etila com metanol a diferentes temperaturas de ativação (velocidade de agitação, 1250rpm; quantidade de catalisador, 62mg; relação molar metanol:butirato de etila, 4:1; temperatura da reação 60°C e tempo de reação, 1h).

O estudo do desempenho da série de catalisadores mesoporosos sintetizados em função da quantidade de CaO, mostrou que percentuais maiores que 14% não aumentam a atividade catalítica. Este fato pode ser explicado pela formação de partículas maiores de CaO, sem haver no entanto, o aumento da fase ativa acessível na superfície do catalisador. Isto foi verificado também nos resultados de TPD-CO₂, onde o maior valor de dessorção de CO₂ foi observado para o catalisador SBA15-14CaO.

Depois de definida a temperatura de ativação, o estudo da influência da velocidade de agitação mostrou que é necessária, pelo menos, uma agitação de 1250rpm para se obter um bom contato entre os reagentes e o catalisador sólido (figura 7.12).

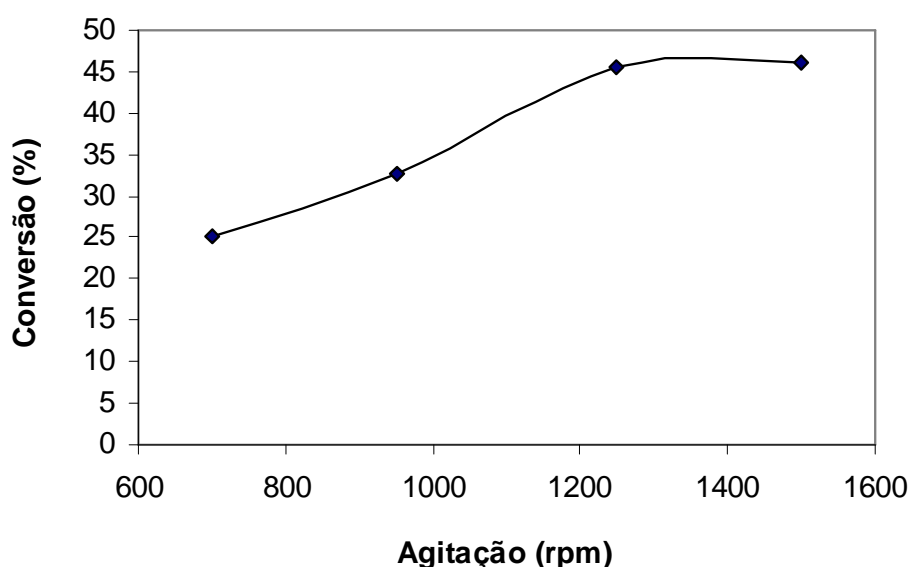


Figura 7.12: Conversão da reação de transesterificação do butirato de etila com metanol a diferentes velocidades de agitação (temperatura de ativação do catalisador, 800°C; temperatura da reação, 60°C; quantidade de catalisador, 62mg; relação molar metanol:butirato de etila, 4:1; e tempo de reação, 1h).

No que se refere à temperatura da reação, como esperado, o aumento da temperatura favorece a conversão do butirato de etila (figura 7.13). Como o ponto de ebulição do metanol é 64,7°C, uma temperatura ligeiramente inferior a essa, 60°C, foi escolhida como temperatura máxima nos estudos realizados.

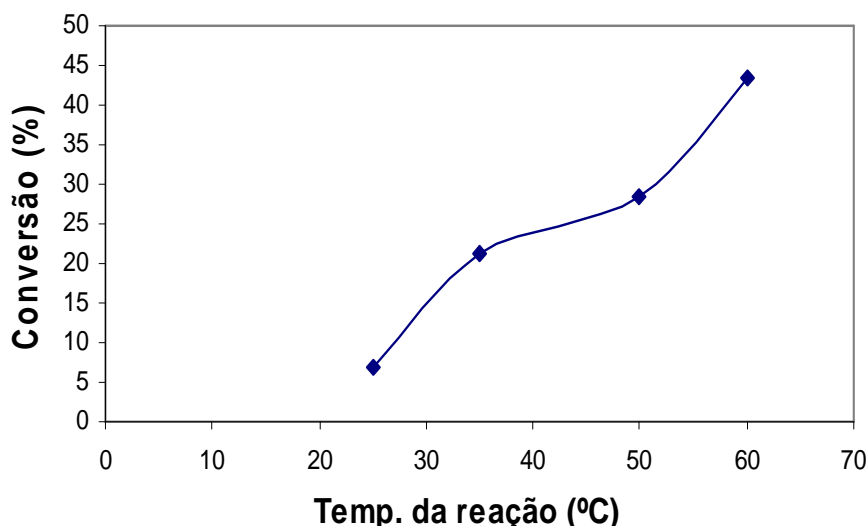


Figura 7.13: Conversão da reação de transesterificação do butirato de etila com metanol a diferentes temperaturas de reação (temperatura de ativação do catalisador, 800°C; velocidade de agitação, 1250rpm; quantidade de catalisador, 62mg; relação molar metanol:butirato de etila, 4:1; e tempo de reação, 1h)

- Otimização dos parâmetros da reação

Os experimentos de otimização foram realizados a partir de um planejamento fatorial 2^3 com um ponto central. A variável de resposta, Y_0 , corresponde a conversão em metil éster obtida após uma hora de reação de transesterificação. Os parâmetros avaliados foram: a concentração do catalisador, X_C ; a razão molar metanol:butirato de etila, X_{MR} e a temperatura da reação, X_T (Figura 7.14). A agitação do sistema foi fixada em 1250rpm para todos os experimentos. No referido gráfico os valores de mínimos e máximos correspondem às variações dos parâmetros estudados.

A tabela 7.6 mostra a matriz experimental para o planejamento fatorial realizado. Nas colunas 2-4 estão representadas as variáveis estudadas e a última coluna corresponde a variável de resposta, a conversão experimental obtida neste estudo para cada caso.

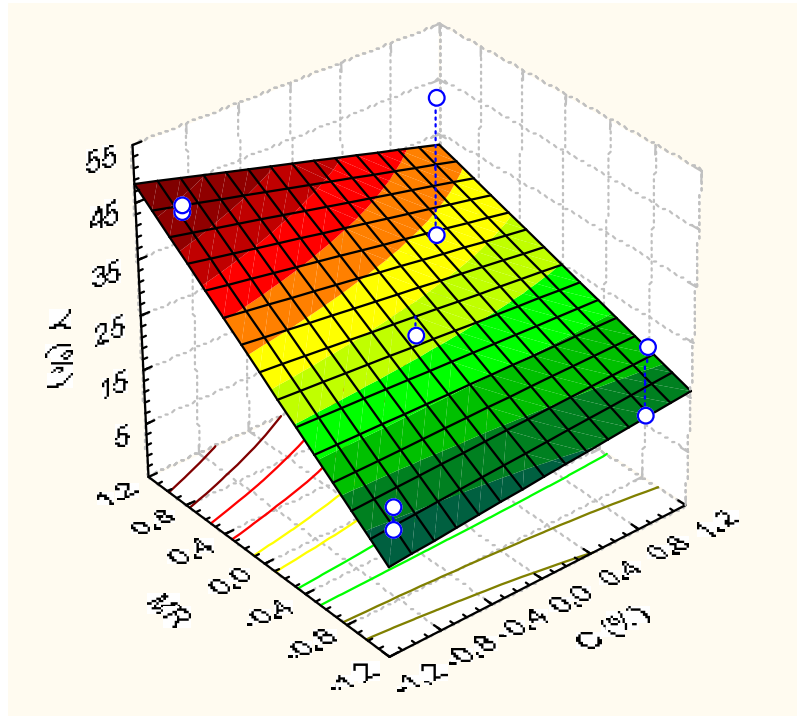


Figura 7.14: Superfície de resposta para o modelo.

Tabela 7.6: Matriz experimental para o planejamento fatorial

Experimento	X_C	X_{MR}	X_T	Y_0 (%)
1	1,6%	2/1	60°C	17,85
2	1,6%	2/1	25°C	2,83
3	0,4%	2/1	25°C	4,39
4	1,6%	12/1	25°C	13,97
5	0,4%	2/1	60°C	9,72
6	0,4%	12/1	25°C	41,79
7	1%	7/1	42,5°C	18,04
8	1,6%	12/1	60°C	48,36
9	0,4%	12/1	60°C	43,97

Uma análise estatística foi realizada com os resultados experimentais e o principal efeito de interação das variáveis foi estimado. A tabela 7.7 mostra o teste de significância estatística com nível de confiança de 95%, revelando que o efeito de interação mais significativo foi MR (relação molar) e os valores de interação foram maiores que o intervalo de confiança (± 0.007019). Os resultados experimentais foram tratados em um modelo linear e a equação 7.1 é válida para o intervalo experimental estudado neste trabalho.

$$Y = 21,71 - 2,55*X_C + 13,47*X_{MR} - 4,1925*X_C*X_{MR} \quad (r^2 = 0,97) \quad (7.1)$$

A superfície de resposta indica que para baixas concentrações de catalisador, a conversão de metil éster aumenta com o aumento da relação molar metanol:butirato de etila. Um efeito similar é observado quando se realiza a reação em temperaturas elevadas. Isto indica que o fator mais significativo é a relação molar dos reagentes, exercendo um fator positivo sobre a reação de transesterificação. As outras superfícies respostas com interação entre as demais variáveis avaliadas, estão mostradas no apêndice A.

Tabela 7.7: Análise estatística do planejamento fatorial 2^3

Resposta	Conversão
Número de experimentos	9
Grau de liberdade	8
Principal efeito de interação	$I_{MR} = 26,94$
Teste de significância	Student's t
Nível de confiança	95%
Média das corridas experimentais	21,71
Desvio Padrão, S	1,828378
Valor do teste Student's t	11,87330
Intervalo de confiança	$\pm 0,007019$
Efeitos significantes	I_{MR}
Significância	YES
Equação resposta	$Z = 21,71 - 2,55*X + 13,47*Y - 4,1925*X*Y$

- Estudo da contribuição homogênea da reação

Como mencionado anteriormente a maioria dos trabalhos relacionados ao uso de catalisadores básicos heterogêneos na reação de transesterificação, particularmente os dirigidos à produção de biodiesel, não tratam da avaliação da resistência dos catalisadores sólidos quanto à lixiviação no meio reacional. Este fato deve ser considerado, uma vez que a presença do catalisador na solução pode implicar em uma contribuição homogênea da reação, o que requer etapas adicionais de lavagens e purificação da fração biodiesel [28]. Por esta razão, como um aspecto fundamental deste trabalho, foi avaliado o grau de lixiviação dos catalisadores a base de CaO. Estudos prévios mostraram que a fração mássica de óxido de cálcio é solúvel em solução metanólica [14,28], e o objetivo maior de utilizar catalisadores de CaO suportados foi estabilizar a fase ativa evitando a lixiviação.

O procedimento experimental utilizado para este estudo está descrito na seção VI.1.1. Os valores de conversão obtidos para os diferentes catalisadores de CaO suportados foram, em todos os casos, desprezíveis, confirmando assim a estabilidade da fase ativa sobre o suporte SBA-15, evitando o processo de lixiviação. Contudo, quando CaO mássico é utilizado neste tipo de estudo, uma conversão de 8,5% é observada.

Por outro lado, o comportamento do mais ativo catalisador sintetizado neste trabalho, SBA15-14CaO, foi comparado com NaOH dissolvido em metanol (metóxido de sódio), sob as mesmas condições experimentais. Na figura 7.16(a) pode-se observar que para o processo homogêneo, o máximo de conversão, 80%, é atingido após 30min de reação, o que para o catalisador heterogêneo um valor de equilíbrio próximo de 60% é atingido após 2h de reação. Entretanto, se a atividade catalítica for expressa em gramas de fase ativa (CaO, NaOH), o desempenho do catalisador sólido é muito melhor que do NaOH (figura 7.15 (b)).

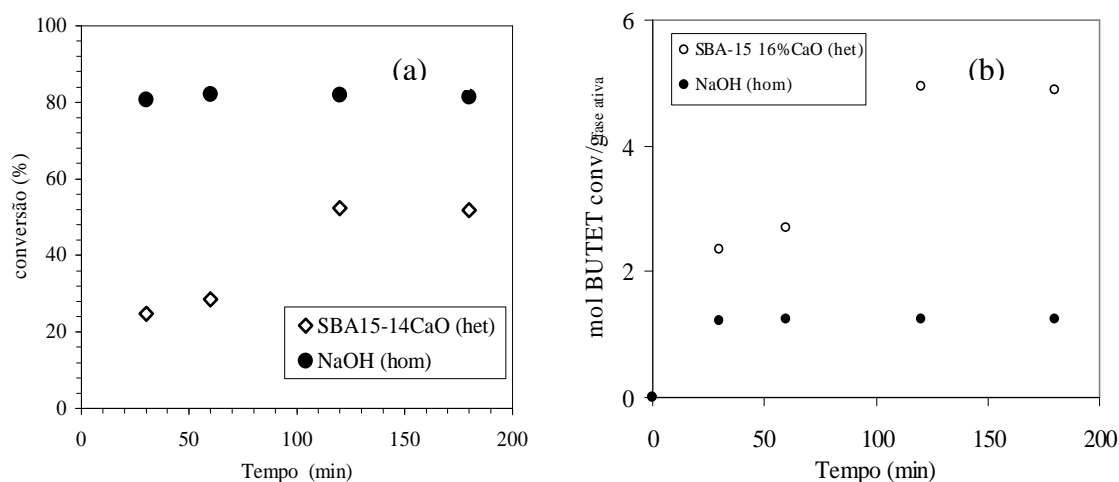


Figura 7.15: Comparação entre a catálise homogênea e a heterogênea (a) expresso em termos de conversão e (b) expresso em gramas de fase ativa.

VII.1.2.2. Reação de Transesterificação com Óleo Vegetal

De toda a série de catalisadores mesoporosos sintetizados, o catalisador mais ativo na reação de transesterificação metanólica com butirato de etila, foi empregado na produção de biodiesel a partir de óleo de mamona e girassol. Em ambos os casos as condições experimentais foram: 1% em peso de catalisador; relação molar metanol:óleo, 12:1 e temperatura de reação 60°C. O rendimento da reação metanólica de produção de biodiesel a partir de óleo de mamona e girassol, após 1 hora de reação, foram 65,7 e 4,1% respectivamente. Neste último caso, um valor máximo de 85% de conversão foi obtido após 5 horas de reação (tabela 7.8).

Tabela 7.8: Resultados da reação de transesterificação com óleo de girassol

Tempo de reação	Conversão (%)
1h	4,1%
5h	95%

Para um estudo mais detalhado da produção de biodiesel a partir de óleo de mamona, primeiramente avaliou-se a influencia da relação molar metanol:butirato de etila (figura 7.16). Dois diferentes valores de razão molar foram testados, 6:1 e 12:1, de

acordo com a literatura [144,145], o maior valor de conversão de metil ésteres (ME) é obtido para a maior relação molar metanol:triglicerídeo (TG) utilizada (12:1), isto é, quatro vezes a relação estequiométrica, visto que 1mol de TG reage com 3 moles de metanol formando 3 moles de ME. Assim, para as condições experimentais anteriormente citadas, a maior conversão foi observada para a relação molar 12:1.

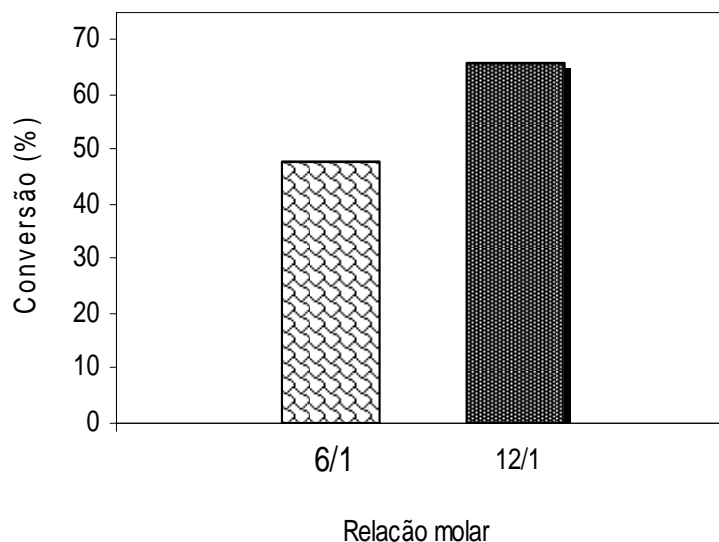


Figura 7.16: Conversão do catalisador SBA15-14CaO na reação de transesterificação com metanol e óleo de mamona para duas diferentes razões molares. (temperatura de ativação do catalisador, 800°C K; velocidade de agitação, 1250 rpm, quantidade de catalisador, 1%; temperatura da reação, 60°C K e tempo de reação, 1 h).

A quantidade de catalisador no meio reacional também foi avaliada. Pode-se verificar a partir da figura 7.17 que uma conversão elevada é obtida quando 1% em peso de catalisador é empregado na reação, utilizando a relação molar metanol: TG, 12:1; temperatura de ativação do catalisador, 800°C; velocidade de agitação, 1250rpm e temperatura de reação, 60°C. Desta forma a conversão máxima obtida para produção de biodiesel a partir do óleo de mamona em 1h de reação foi de 66%.

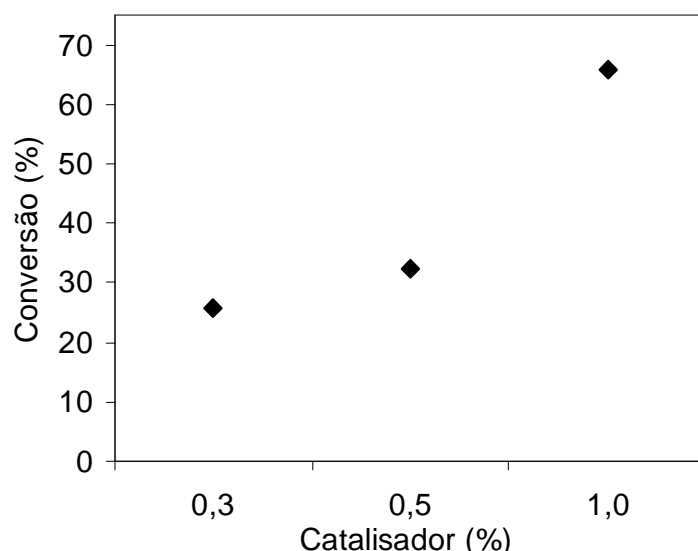


Figura 7.17: Conversão do catalisador SBA15-14CaO na transesterificação do óleo de mamona com diferentes quantidades de catalisador (relação molar metanol: TG, 12:1; temperatura de ativação do catalisador, 800°C; velocidade de agitação, 1250rpm e temperatura de reação, 60°C).

VII.2. CATALISADORES MÁSSICOS DE ÓXIOS DE MgAl e MgCa

VII.2.1. Caracterização dos catalisadores

VII.2.1.1. Análise Elementar

Avaliando os resultados da análise química elementar para a série de catalisadores de óxidos sintetizado, pode-se observar que o método de calcinação empregado na síntese foi eficiente para a remoção da matéria orgânica (tabela 7.9).

Tabela 7.9: Análise de CHN dos catalisadores mássicos

Catalisador	%C	%H	%N
CaO	0,519	0,014	0,000
MgCa3	1,292	0,159	0,000
MgCa9	1,321	0,111	0,008
MgCa15	1,255	0,187	0,006
MgCa24	0,828	0,156	0,002
MgO	0,204	0,068	0,000

VII.2.1.2. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X para os catalisadores de óxidos MgAl estão representados na figura 7.18. Pode-se verificar que após calcinação, desidratação, desidroxilação e descarbonatação dos precursores, houve a formação dos catalisadores de óxidos mistos de MgAl. Para estes materiais a reflexão observada em $2\theta \sim 43^\circ$ corresponde a fase MgO, ou melhor, a solução sólida de alumina-magnésio [128,146], indicando que os íons Al^{3+} são altamente dispersivos no MgO sem formar espécies segregadas. No caso dos catalisadores de MgCa (figura 7.19), o tratamento térmico deu origem ao CaO cúbico (32.3° , 37.5° e 54.0°) e MgO hexagonal (37.0° e 43.0°). Entretanto, um pico de baixa intensidade a $29,4^\circ$ mostra a presença de carbonato de cálcio como calcita. Além disso, foi verificado que se o precursor não for lavado com água deionizada, picos referentes a carbonatos de sódio são detectados nos difratogramas de raios-X (Apêndice A).

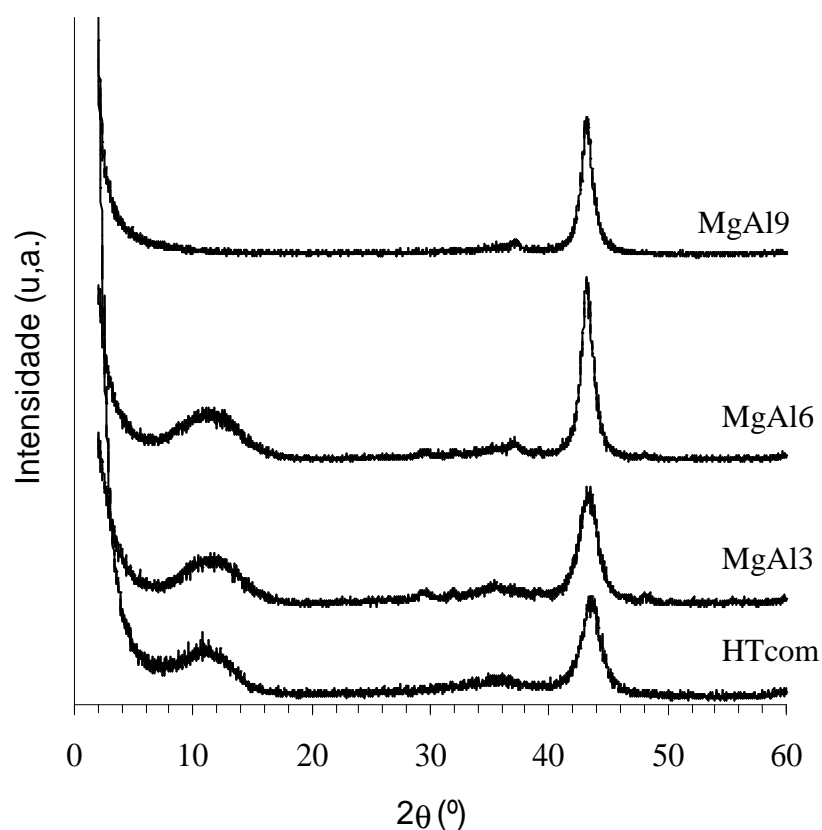


Figura 7.18: Difração de raios-X dos catalisadores de óxidos mistos de MgAl calcinados a 500°C .

O pico em 43° para os catalisadores de óxidos de MgCa é mais estreito e mais intenso do que o observado para os materiais de MgAl, indicando assim a presença de MgO bem cristalizados nestas amostras. Pode-se observar ainda que com o aumento da relação molar Mg/Ca, como esperado, os sinais de raios-X associados ao MgO ficam mais intensos, e concomitantemente os de CaO diminuem. Portanto, a fase cristalina presente nos catalisadores de óxidos mistos de MgCa correspondem a óxidos puros e nenhuma nova fase cristalina atribuída à formação de óxidos mistos de MgCa pode ser detectada, principalmente devido aos diferentes raios iônicos dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} .

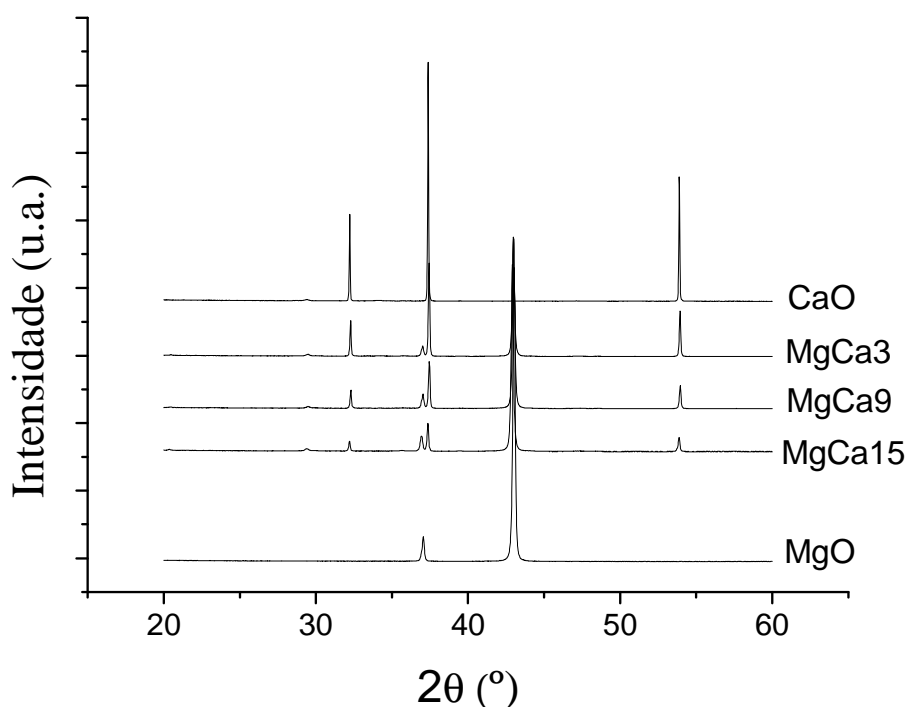


Figura 7.19: Difração de raios-X dos catalisadores de óxidos mistos de MgCa calcinados a 800°C

VII.2.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos catalisadores foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (figura 7.20). Pode-se observar que a HTcom é composta por partículas esféricas tamanhos entre $1\text{-}2\mu\text{m}$, enquanto que os catalisadores de óxidos mistos de MgAl sintetizados neste trabalho são formados por materiais fibrosos. As amostras de MgCa apresentam partículas densas com uma distribuição heterogênea de tamanhos. Os

resultados de microscopia eletrônica de varredura para as outras amostras de catalisadores mássicos sintetizados estão mostrados no apêndice A.

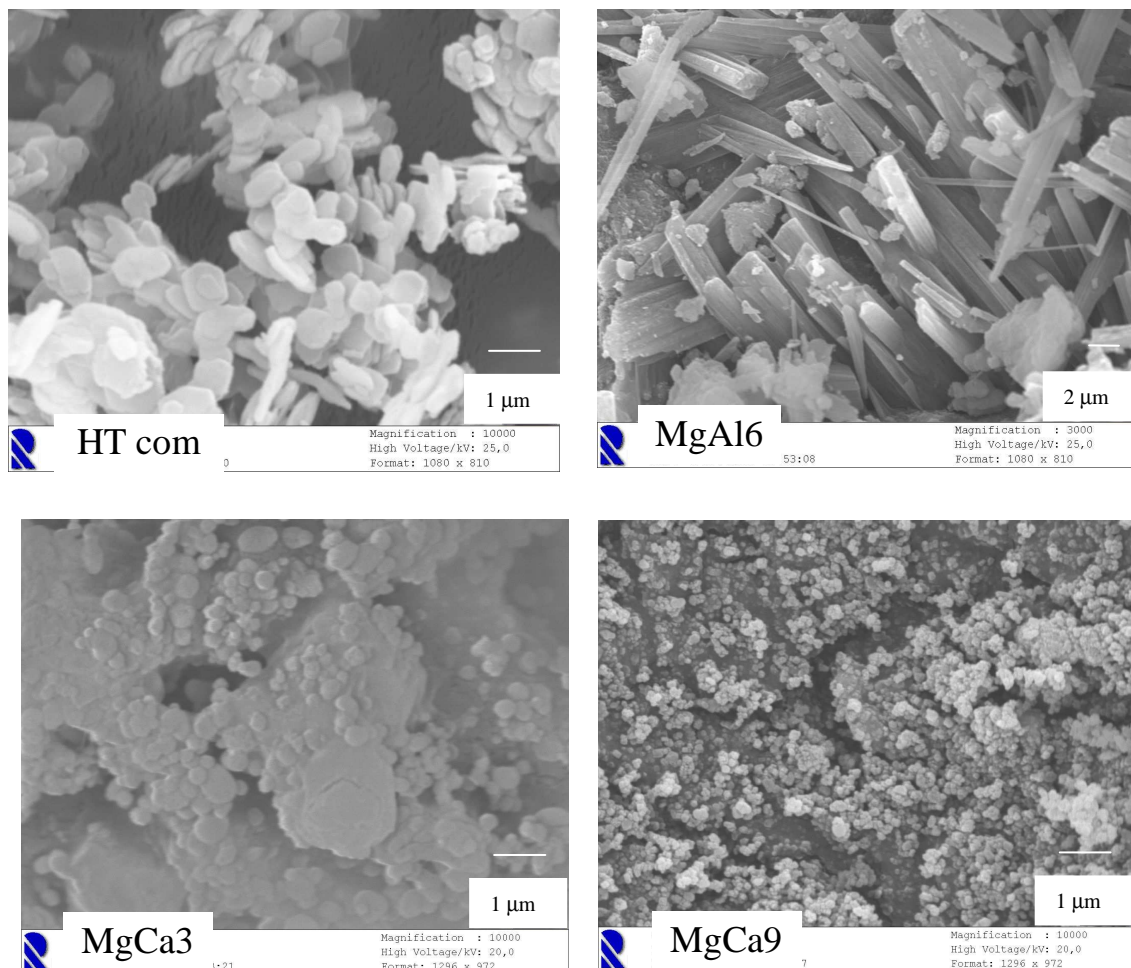


Figura 7.20: Microscopia eletrônica de varredura dos diferentes catalisadores de óxidos metálicos

VII.2.1.4. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

Os resultados referentes à caracterização da superfície dos catalisadores de óxidos de MgAl e MgCa, realizada pela análise de XPS, estão apresentados na figura 7.21 e na tabela 7.10. Na região C 1s, são observados dois sinais com energias de ligação de 284,8-285,1 e 289,0-289,5 eV, devido a presença de carbono e grupos carbonatos, respectivamente, indicando a presença de carbonato na superfície. No que diz respeito ao sinal de O 1s, os óxidos mistos de MgAl mostram uma banda assimétrica com um máximo bem definido em 531,1-531,4 eV e um ombro em uma energia de ligação maior. Essa banda apresenta-se simétrica para o caso da amostra de HTcom. No entanto, essas duas contribuições do sinal O 1s são vistas mais claramente no espectro dos

catalisadores de óxidos mistos de MgCa, com valores máximos em 529,4-529,6 eV e 531,4-531,6 eV, indicando a presença de óxido metálico puro nesta família de catalisadores. Por outro lado, o restante dos elementos (Ca, Mg e Al) exibem bandas simétricas. Neste caso, Ca 2p^{3/2} aparece em 346,5-346,9 eV, enquanto que o pico referente ao sinal Mg 2p aparece em maior energia de ligação para o caso dos catalisadores de óxidos mistos de MgAl (49,5-50,0 eV). No entanto, nenhuma tendência clara de variação dos valores de energias de ligação do Mg foi observada. Os demais espectros de XPS para toda a série de catalisadores estudados podem ser observados no apêndice A.

Tabela 7.10: Energias de ligação (eV) dos catalisadores

Catalisador	Mg 2p	Al 2p	Ca 2p ^{3/2}	O 1s	C 1s
HTcom	50,0	74,1	-	531,4(91)	285,0 (66%)
				529,7(9)	289,0 (34%)
MgAl3	49,5	73,6	-	531,1(86)	285,1 (35%)
				529,6(14)	289,3 (65%)
MgAl6	49,6	73,2	-	531,1(82)	284,9 (47%)
				529,6(18)	289,5 (53%)
MgAl9	49,6	72,7	-	531,0(83)	284,9 (51%)
				529,5(17)	289,5 (49%)
CaO	-	-	346,9	531,4	284,8 (37%)
					289,4 (63%)
MgCa3	49,1	-	346,5	529,5 (62)	284,8 (71%)
				531,4 (38)	289,3 (29%)
MgCa9	49,2	-	346,6	529,6 (57)	284,8 (71%)
				531,6 (43)	289,4 (29%)
MgCa15	49,1	-	346,8	529,4 (58)	284,8 (72%)
				531,5 (42)	289,4 (28%)
MgO	49,1	-	-	529,4 (54)	284,8 (76%)
				531,5 (46)	289,3 (24%)

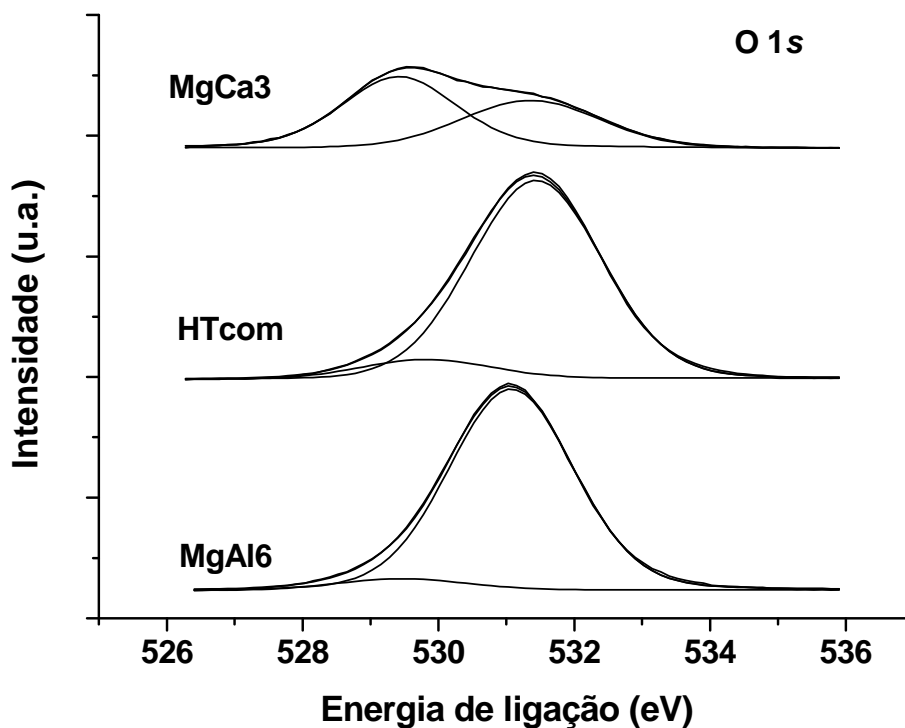


Figura 7.21: Região de O 1s das análises XPS dos catalisadores de óxidos MgAl e MgCa.

VII.2.1.5. Adsorção-dessorção de Nitrogênio a -196°C

A área superficial BET dos materiais de MgAl calcinados variam entre 58 e $111\text{m}^2/\text{g}$ (tabela 7.11), e aumenta com o aumento da relação molar Mg/Al. Entretanto, os valores dos volumes de poros são constantes para todas as amostras de MgAl sintetizadas. As amostras de óxidos mistos de MgCa sintetizadas neste estudo, exibem baixos valores de área superficial e volumes de poros e nesse caso, a influência da relação molar Mg/Ca é desprezível. As isotermas de adsorção bem como a distribuição do tamanho dos poros para os catalisadores microporosos estão mostradas nas figuras 7.22 e 7.23.

Tabela 7.11: Propriedades texturais dos catalisadores de óxido MgAl e MgCa

Amostras	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_p^* ($cm^3 g^{-1}$)
HTcom	58	0,048
MgAl3	69	0,288
MgAl6	89	0,289
MgAl9	111	0,288
CaO	1,2	0,002
MgCa3	12,8	0,075
MgCa9	13,2	0,077
MgCa15	14,7	0,084
MgO	15,7	0,094

* V_p a $P/P_0=0,95$.

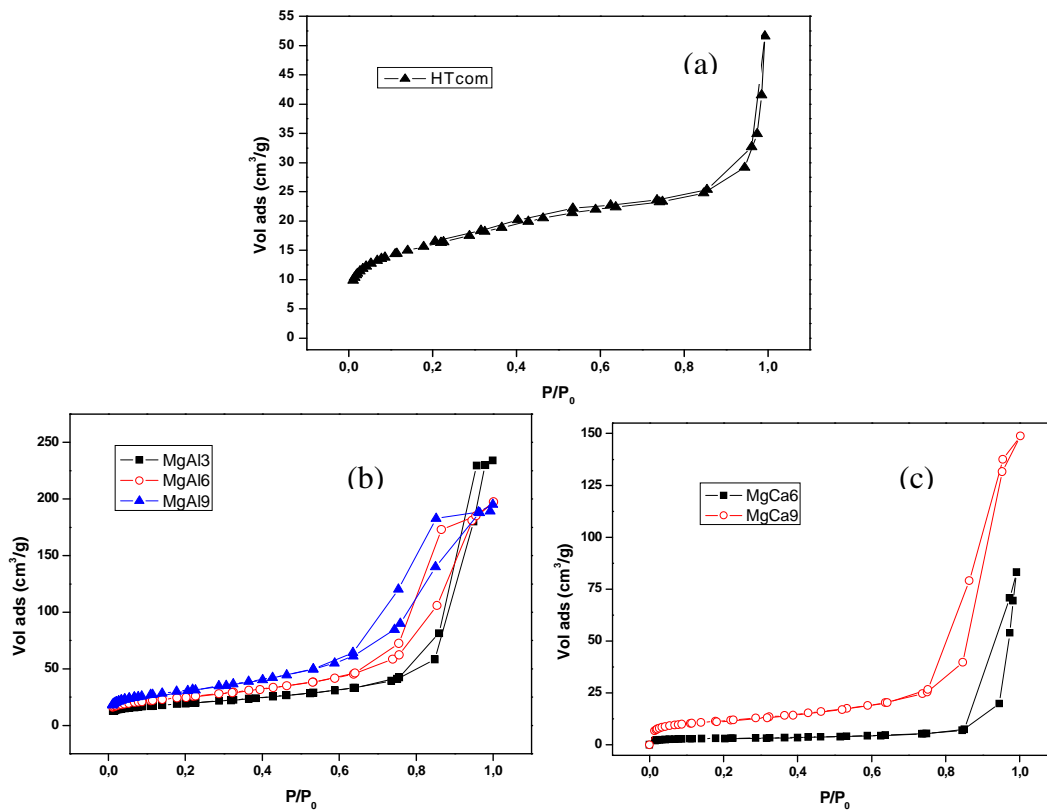


Figura 7.22: Isothermas de adsorção-dessorção de N_2 dos catalisadores mássicos testados neste estudo (a) HTcom, (b)MgAl e (c) MgCa.

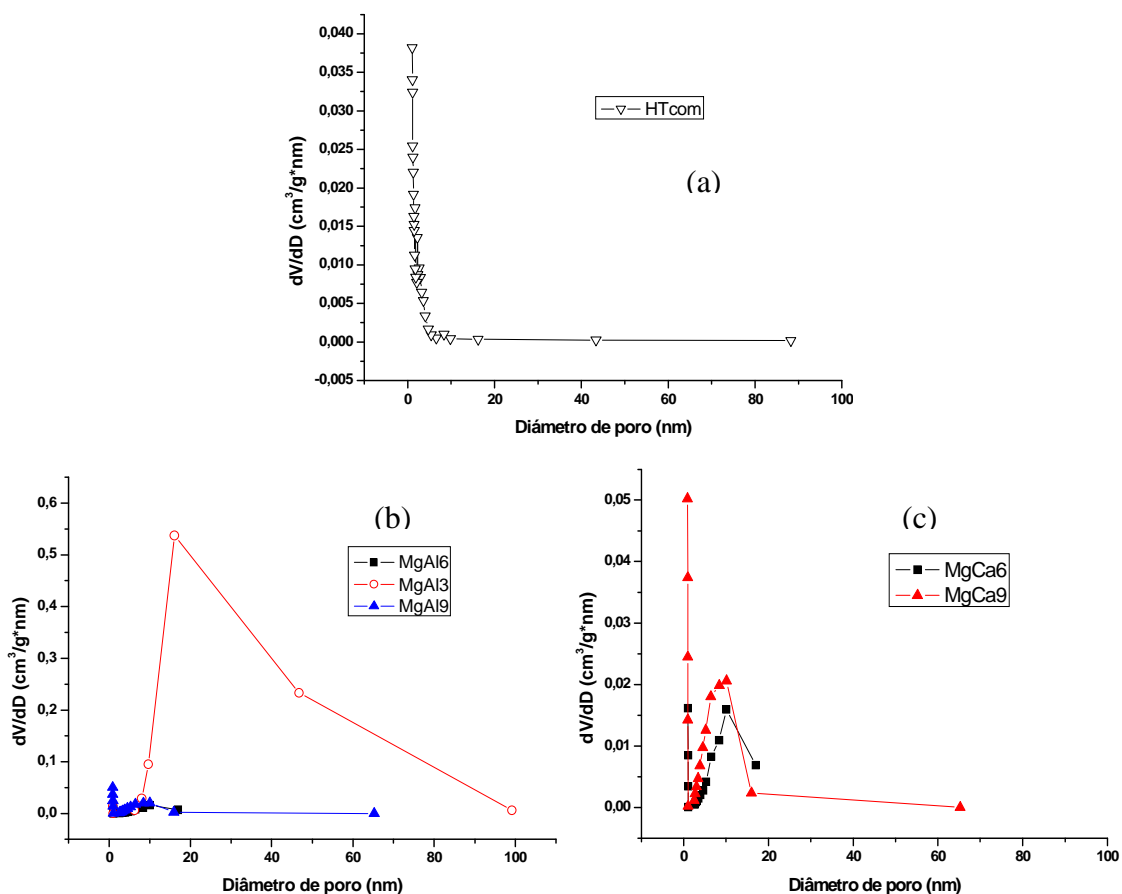


Figura 7.23: Distribuição de tamanho de poros dos catalisadores mássicos determinada pelo método de Cranston e Inkley [140] (a) HTcom, (b)MgAl e (c) MgCa.

VII.2.1.6. Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi aplicada aos catalisadores microporosos sintetizados neste trabalho, com o intuito de detectar a possível presença de espécies superficiais que outras técnicas de caracterização empregadas não conseguem detectar. O espectro para o MgO sintetizado (figura 7.24) mostra apenas a presença de carbonato, enquanto que os outros catalisadores microporosos de óxidos metálicos exibem bandas largas e intensas na região de 1450 e 1650 cm^{-1} , que refletem a presença de carbonatos mono e bidentados. Além disso, nos catalisadores com o maior teor de CaO aparece a 3650 cm^{-1} um pico estreito associado a ν_{OH} devido à existência de grupos hidroxilas superficiais (Ca-OH).

A presença de bandas associadas a carbonatos indica que, apesar de não ser visível nos difratogramas de raios-X, foi produzida uma carbonatação superficial nos

catalisadores durante o tempo em que estes estiveram em contato com o ar (tempo de preparação da amostra e análise). Por outro lado, em todos os catalisadores com CaO pode-se observar água adsorvida (bandas largas a 3460 e 1630 cm^{-1}).

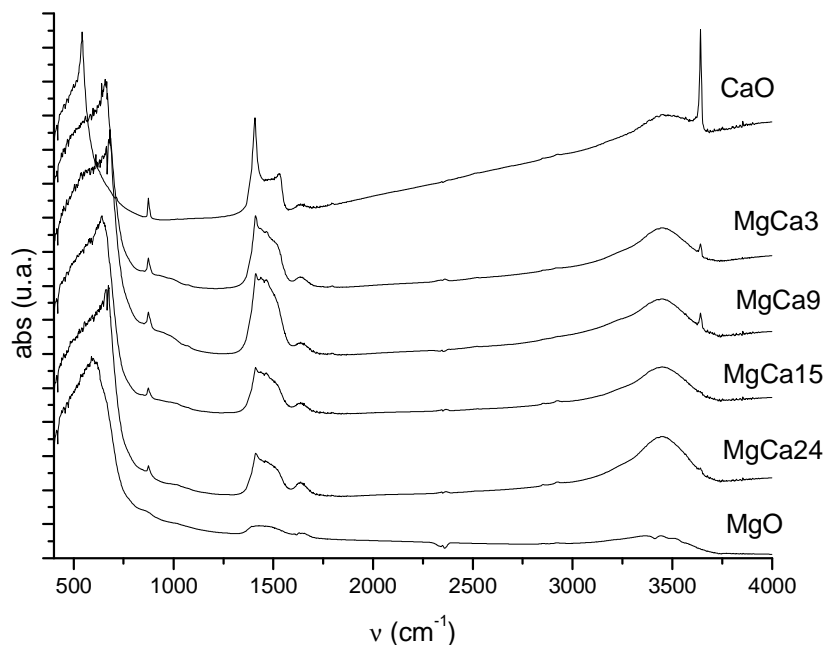


Figura 7.24: Espectros de FT-IR dos diferentes catalisadores de óxidos mistos de MgCa.

III.2.1.7. Dessorção Termo Programada de CO_2 (TPD- CO_2)

O estudo da dessorção termoprogramada de CO_2 foi utilizada com o intuito de obter informação a respeito da basicidade dos catalisadores de óxidos de cálcio mais ativos. Os perfis obtidos na análise de TPD- CO_2 estão mostrados na figura 7.25.

O óxido de cálcio puro apresenta uma banda de dessorção intensa em 902 K, enquanto que os outros catalisadores apresentam um espectro mais complexo onde podem ser distinguidos dois passos de dessorção. De acordo com a literatura [21] a banda larga de dessorção observada se estendendo de 400 a 700 K pode ser atribuída à interação do CO_2 com sítios básicos de forças fracas e médias, principalmente associado aos pares $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$. A banda mais estreita entre 700 e 800 K, com um máximo de dessorção bem definido com valores aumentando de 799 a 826 K de acordo com a quantidade de Mg presente no óxido misto de MgCa, deve ser associada ao par de $\text{Ca}^{2+}\text{-O}^{2-}$, para o qual a força básica é muito elevada. A área abaixo desta banda diminui ligeiramente com a diminuição do teor de cálcio embora, considerando a composição química dos catalisadores de óxidos mistos de MgCa, isto pode estar relacionado ao fato

de que o óxido de cálcio está em sua maioria localizado na superfície do catalisador sólido.

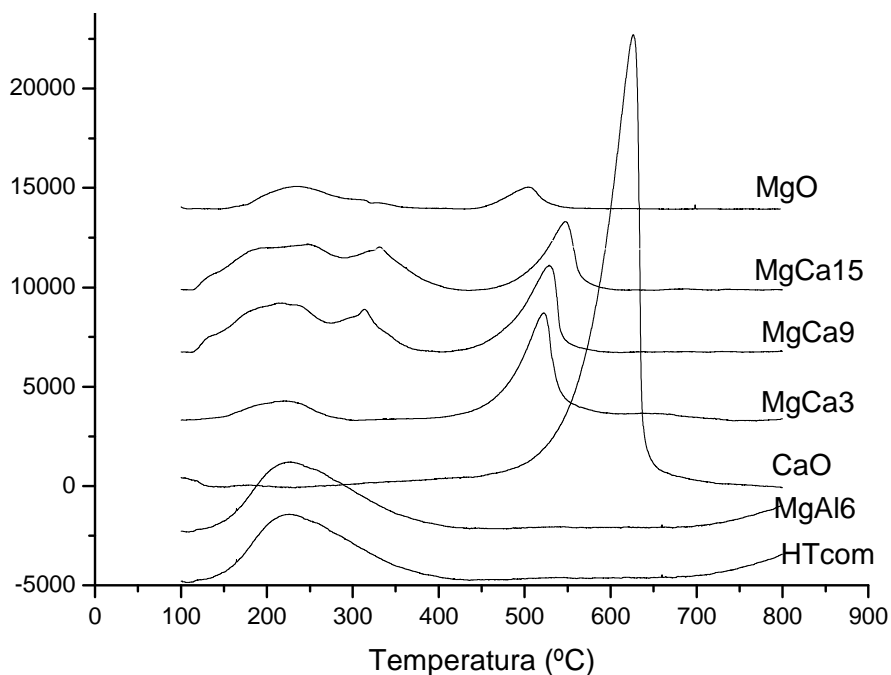


Figura 7.25: Dessorção termo programada de CO₂ dos catalisadores mássicos.

VII.2.1.8. Decomposição Catalítica de 2-propanol a 350°C

O estudo da decomposição catalítica do isopropanol é geralmente aplicado como teste catalítico para se obter as propriedades dos sítios ácidos e básicos dos catalisadores. Desta forma, a formação de propileno (proveniente da desidratação do isopropanol) ou acetona (da desidrogenação) fornece informações a respeito da presença de centros ácidos e básicos (ou redox) respectivamente.

Durante esta reação catalítica, apenas acetona propileno são formados. A basicidade das duas famílias de catalisadores mássicos sintetizadas neste estudo foi avaliada usando esse teste catalítico a 350°C, e os resultados mostraram que, em todos os casos, a seletividade por acetona foi maior que 80%. Amostras de óxidos mistos de MgCa apresentaram conversão completa de isopropanol à acetona. No entanto, a conversão da acetona só atinge valores maiores que 30% no caso dos catalisadores de óxidos mistos de MgAl, devido a sua alta conversão de isopropanol (figura 7.26). Este comportamento pode ser explicado levando em conta as propriedades texturais dos catalisadores de óxidos metálicos mistos de MgAl, que possuem maiores valores de área

superficial e volume de poros. Os resultados obtidos neste estudo diferem dos resultados apresentados por Corma et al. [147], que observaram um produto estável da decomposição do isopropanol e a formação de 3,3,5-trimetilciclohexanol como produto secundário em catalisadores calcinados do tipo hidrotalcitas com diferentes razões Mg/Al.

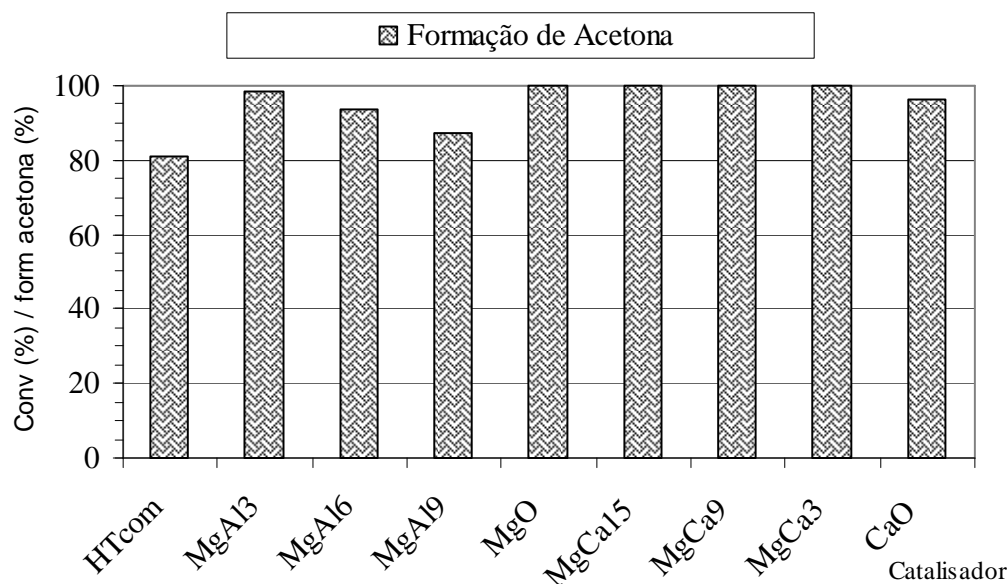


Figura 7.26: Resultados da reação catalítica de isopropanol (temperatura da reação: 350°C; quantidade de catalisador: 30mg; fluxo total (He/isopropanol): 25mL/min.; fluxo de isopropanol: 7,5% em volume).

VII.2.2. Ensaio Catalíticos

VII.2.2.1. Reação de Transesterificação do Butirato de Etila

A atividade dos catalisadores microporosos na reação de transesterificação foi, da mesma forma que para os catalisadores mesoporosos, primeiramente avaliada na reação do butirato de etila com metanol como uma reação modelo. As condições experimentais utilizadas para esta reação foi a descrita no item VI.1. Os resultados apresentados na figura 7.27 mostram que as famílias de catalisadores de óxidos metálicos mistos necessitam de diferentes temperaturas de ativação para serem aplicados no processo de transesterificação. Na ausência de ativação térmica prévia a reação, todos os catalisadores mostraram-se inativos na transesterificação do butirato de etila com metanol. Os catalisadores de MgCa necessitam de uma temperatura de ativação maior

(800°C) que a família de catalisadores de MgAl, devido a maior estabilidade do carbonato de cálcio. Como visto na caracterização dos materiais sintetizados, a presença de carbonato de cálcio na superfície do catalisador foi detectado pela análise de XPS, região de C 1s com pico a 289,4 eV e como se sabe é necessário que haja a decomposição do carbonato de cálcio para a obtenção do óxido metálico correspondente (CaO), o qual possui uma alta basicidade.

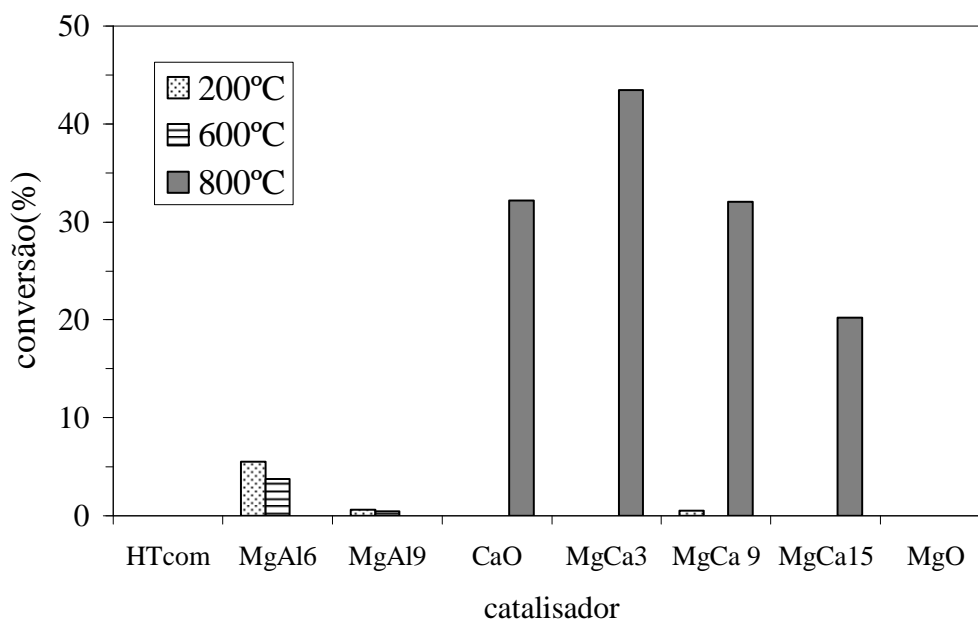


Figura 7.27: Conversão da reação de transesterificação do butirato de etila com metanol; temperatura de ativação 800°C para óxidos de MgCa, 500°C para óxidos de MgAl e Htcom; velocidade de agitação, 1250rpm; quantidade de catalisador, 62mg; relação molar metanol:butirato de etila, 4:1; temperatura da reação, 60°C; tempo de reação, 1h.

A atividade dos catalisadores segue a sequência: MgCa > MgAl > HTcom, sendo as conversões para a família de catalisadores contendo cálcio, sempre maiores que 20%. O melhor desempenho foi observado para a amostra de catalisador com Mg/Ca com relação molar igual a três, sendo o valor da conversão da reação maior do que o apresentado pelo CaO puro. Este fato pode ser atribuído a alta área superficial dos óxidos mistos metálicos (12,8 m²/g), a pesar de vários autores [132,131] terem observado que o óxidos mistos CaO-MgO exibem basicidade mais forte que o MgO e o CaO puros. Neste contexto, Peterson and Scarrah [17] constataram que a atividade catalítica do CaO suportado sobre MgO na metanólise de óleos usados para produção de biodiesel era maior que a do CaO puro. Eribuna et al. [148] demonstraram que a

atividade catalítica na reação de transesterificação não se correlaciona com os resultados obtidos em reações onde o passo fundamental é a captação de prótons dos reagentes, sugerindo assim que talvez a força básica do catalisador nem sempre é importante neste tipo de reação. Esta hipótese poderia explicar os diferentes comportamentos na reação de decomposição de isopropanol e na transesterificação do butirato de etila com metanol, ora observados neste estudo.

Por outro lado, o aspecto chave na procura de um catalisador básico heterogêneo para a produção de biodiesel é a exclusão de uma possível contribuição homogênea do catalisador na reação, geralmente associada principalmente à lixiviação da fase ativa do catalisador nas condições experimentais utilizadas. No caso da reação de transesterificação do butirato de etila, os valores de conversão obtidos no estudo da contribuição homogênea, para os diferentes catalisadores de óxidos metálicos foram em todos os casos desprezíveis, confirmando assim a estabilidade da fase ativa frente à lixiviação.

A presença de sítios básicos, juntamente com a alta área específica, pode justificar a alta atividade catalítica dos catalisadores de óxidos mistos de MgCa na reação de transesterificação do butirato de etila com metanol, em comparação com os catalisadores de óxidos mistos de MgAl, MgO e CaO.

VII.2.2.2. Reação de Transesterificação com Óleo Vegetal

Para o estudo da atividade catalítica em reação de transesterificação com óleo de girassol e metanol, foram selecionados três catalisadores da classe dos óxidos metálicos: HTcom, MgAl₆ e MgCa₃. As condições experimentais inicialmente foram: 1% em peso de catalisador, relação molar metanol:óleo de 12 e temperatura de reação de 60°C. Nessas condições, após três horas de reação, com o catalisador MgAl₆ obteve-se uma conversão do óleo de girassol menor que 7%, enquanto que o catalisador MgCa₃ atinge 32% de conversão (figura 7.28). No entanto, com o aumento do percentual de catalisador no meio reacional, 2,5%, HTcom continuou apresentando-se praticamente inativo e os outros dois catalisadores testados, mostraram um desempenho catalítico muito melhor, apresentando valores de conversão de 66,3 e 92,4% para MgAl₆ e MgCa₃ respectivamente. Em geral, embora a cinética desta reação tenha sido lenta em comparação com a reação clássica catalisada homogeneamente, os catalisadores

heterogêneos sintetizados permitiram atingir conversões maiores que 90% a uma baixa temperatura de reação (60°C) e usando pequena quantidade de catalisador (2,5%).

Portanto, os resultados obtidos com a metanólise do óleo de girassol seguiram a mesma tendência observada na reação entre o butirato de etila e metanol, confirmando assim que o processo de transesterificação simples pode ser utilizado como reação modelo para testes de catalisadores básicos para a produção de biodiesel.

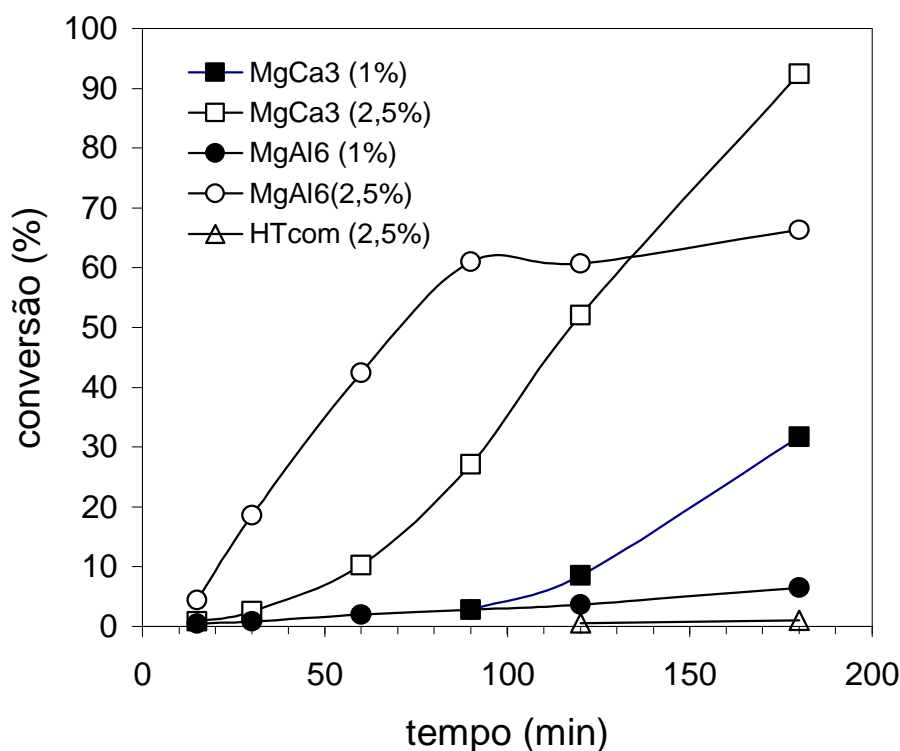


Figura 7.28: Evolução da conversão da reação metanólica do óleo de girassol com o tempo de reação (temperatura de ativação = 800°C para MgCa3 e 500°C para MgAl6 e HTcom; velocidade de agitação = 1250rpm; razão molar metanol:óleo de girassol = 12:1; temperatura de reação = 60°C).

CAPÍTULO VIII
CONCLUSÕES

VIII. CONCLUSÕES:

Neste trabalho foi estudado a preparação de novos catalisadores heterogêneos de dois tipos diferentes, mesoporoso e catalisadores de óxidos de MgCa e MgAl para aplicação no processo de produção de biodiesel. Avaliando-se os resultados obtidos conclui-se que:

- ❖ O suporte mesoporoso sintetizado neste trabalho apresenta uma maior estabilidade térmica quando comparado com o MCM-41 e a interação entre o CaO e a sílica é forte o suficiente para evitar a lixiviação da fase ativa no metanol.
- ❖ O processo de otimização dos parâmetros da reação do metanol com o butirato de etila foi realizado pela aplicação de um planejamento fatorial 2^3 tendo a conversão como variável de resposta. A partir de uma análise estatística verificou-se que a relação molar entre os reagentes é o fator que mais influencia dentre os três estudados. Um modelo linear foi obtido para prever níveis de conversão em função dos fatores estudados no planejamento fatorial.
- ❖ Para a transesterificação dos óleos de mamona e girassol com metanol, os valores de conversão obtidos aplicando o catalisador SBA15-14CaO foram de 65,7 e 95% ao quais foram atingidos após 1 e 5h de reação respectivamente.
- ❖ Os catalisadores mássicos de óxidos de MgAl e MgCa mostraram-se ativos para processos de transesterificação. Isto tanto pôde ser evidenciado na reação entre o butirato de etila e metanol, quanto na metanólise do óleo de girassol.
- ❖ O melhor desempenho dessa classe de catalisadores foi observado para a série de catalisadores de óxidos mistos de MgCa, o que pode ser atribuído a presença de fortes sítios básicos na superfície, provavelmente associada ao par $\text{Ca}^{2+}\text{-O}^{2-}$ e a uma área superficial muito maior que o CaO puro.
- ❖ A maior atividade catalítica (92%) foi obtida para o catalisador MgCa₃, com óleo de girassol a uma relação molar metanol:óleo de 12, temperatura de reação de 60°C e 2,5% em peso de catalisador no meio reacional.

- ❖ Não foi verificada a lixiviação da fase ativa em nenhum dos catalisadores sintetizados neste trabalho, excluindo assim a possibilidade de uma contribuição de catálise homogênea no processo de transesterificação estudado.

VIII.1. Sugestões para Trabalhos Futuros

Com o intuito de dar continuidade a este trabalho, sugere-se que possam vir a ser desenvolvidos e analisados em estudos posteriores os seguintes aspectos:

1. Avaliar a possibilidade de variação na temperatura de ativação dos catalisadores contendo óxido de cálcio, a partir da segunda ativação dos catalisadores;
2. Otimizar os parâmetros da reação de transesterificação com óleo vegetal usando os catalisadores heterogêneos preparados;
3. Determinar o ciclo de vida dos catalisadores reação de transesterificação com óleos vegetais;
4. Estudar da viabilidade técnico-econômica de aplicação industrial para produção de biodiesel dos catalisadores obtidos em substituição ao já utilizado.
5. Aplicar os catalisadores mesoporos sintetizados e avaliados neste estudo em reações de sínteses de biolubrificantes a partir de óleo de mamona.

CAPÍTULO IX
REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

1. F. Ma, M.A. Hanna, Biodiesel Production: a Review. *Bioresour. Technol.* 70 (1999) 1-15.
2. A. Demirbas, Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Convers. Manage* 44 (2003) 2093-2109.
3. H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda, Review: Biodiesel Fuel Production. by Transesterification of Oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 92 (2001) 405-416.
4. L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S.N. Naik, Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification – a Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10 (2006) 248-268.
5. Y. Ono, Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals *Journal of Catalysis* 216 (2003) 406-415.
6. H. Hattori, Solid Base Catalysts: Generation of Basic sites and application to Organic Synthesis. *Applied Catalysis A: General* 222 (2001) 247-259.
7. S. Gryglewicz, Rapeseed Oil Methyl Esters Preparation Using Heterogeneous Catalysts. *Bioresource Technology* 70 (1999) 249-253.
8. G.J. Suppes, M.A. Dasari, E.J. Duskocil, P.J. Mankidy, M.J. Goff, Transesterification of Soybean Oil with Zeolite and Metal Catalysts. *Applied Catalysis A: General* 257 (2004) 213-223.
9. L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, J.A. Chodorge, New Heterogeneous Process for Biodiesel Production: A Way to Improve the Quality and the Value of the Crude Glycerin Produced by Biodiesel Plants. *Catalysis Today* 106 (2005) 190-192.
10. D.G. Cantrell, L.J. Gillie, A.F. Lee, K. Wilson, Structure-reactivity Correlations in MgAl Hydrotalcite Catalysts for biodiesel Synthesis. *Applied Catalysis A: General* 287 (2005) 183-190.

11. . W. Xie, H. Li, Alumina-supported Potassium Iodide as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production from Soybean oil. *Jornal of Mololeclar Catálisis A: Chemical* 255 (2006) 1-9.
12. C. Reddy, V. Reddy, R. Oshel, J.G. Verkade, Room-Temperature Conversion of Soybean Oil and Poultry Fat to Biodiesel Catalyzed by Nanocrystalline Calcium Oxides. *Energy and Fuels* 20 (2006) 1310-1314.
13. W. Xie, X. Huang, H. Li, Room-Temperature Conversion of Soybean Oil and Poultry Fat to Biodiesel Catalyzed by Nanocrystalline Calcium Oxides. *Energy & Fuels*. 2006 20: 1310-1314 *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 936-939.
14. M. Lopéz-Granados, M.D. Zafra Poves, D. Martín Alonso, R. Mariscal, F. Cabello Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, Biodiesel from Sunflower Oil by Using Activated Calcium Oxide. *Applied Catalalysis B: Environmental* 73 (2007) 317-326.
15. G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil, Integrated Biodiesel Production: a Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems. *Bioresource Technology* 92 (2004) 297-305.
16. A.C. Pinto, L.L.N. Guarieiro, M.J.C. Rezende, N.M. Ribeiro, E.A. Torres, W.A. Lopes, P.A. de P. Pereira, J.B. de Andrade, Biodiesel: an overview. *Journal of Brazilian Chemical Society* 16 (2005) 1313-1330.
17. G.R. Peterson, W.P. Scarrah, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 1593.
18. F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalalysis Today* 11 (1991) 173-301.
19. A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, and J. Primo, Catalysts for the Production of Fine Chemicals Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts. *Journal of Catalalysis* 173 (1998) 315-321.
20. D. Tichit and B. Coq, *Cattech.* 7 (2003) 206-217.

21. M. Di Serio, M. Ledda, M. Cozzolino, G. Minutillo, R. Tesser, E. Santacesaria, Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3009-3014.
22. W. Xie, H. Peng, L. Chen, Calcined Mg–Al hydrotalcites as Solid Base Catalysts for Methanolysis of Soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246 (2006) 24-32.
23. M. Di Serio, R. Tesser, A. Ferrara, E. Santacesaria, Heterogeneous Basic Catalysts for the Transesterification and the Polycondensation Reactions in PET Production from DMT. *Journal of Molecular Catalysis A* 212 (2004) 251-257.
24. H. Zhu, Z. Wu, Y. Chen, P. Zhang, S. Duan, X. Liu, Z. Mao, *Chin. J. Catal.* 27 (2006) 391-396.
25. X. Liu, H. He, Y. Wang, S. Zhu, X. Piao, Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using CaO as a Solid Base Catalyst. *Fuel* 87 (2008) 216-221.
26. A. Corma, From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chemical Review* 97 (1997) 2373-2419.
27. D. Trong On, D. Desplandier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, Perspectives in Catalytic Applications of Mesoporous Materials. *Applied Catalysis A: General* 253 (2003) 545-602.
28. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Molish, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Å pores. *Science* 279 (1998a) 548.
29. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998b) 6024-6036.
30. P. Shah, A.V. Ramaswamy, K. Lazar, V. Ramaswamy, Synthesis and characterization of tin oxide-modified mesoporous SBA-15 molecular sieves and

- catalytic activity in trans-esterification reaction. *Applied Catalysis A: General* 273, (2004) 239-248.
31. Y-S. Ooi; S. Bhatia, Aluminum-containing SBA-15 as Cracking Catalyst for the Production of Biofuel from Waste Used Palm Oil. *Microporous and Mesoporous Materials*, 102 (2007) 310-317.
32. P. van der Voort, P.I. Ravikovitch, K.P. de Jong, M. Benjelloun, E. van Bavel, A.H. Janssen, A.V. Neimark, B.M. Weckhuysen, E.F. Vansant, A New Templated Ordered Structure with Combined Micro- and Mesopores and Internal Silica Nanocapsules. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5873.
33. BEB/MME, 2006. Balanço Energético Brasileiro 2006: Ministério de Minas e Energia. Disponível em http://www.mme.gov.br/site/menu/select_main_menu_item.do?channelId=1432&pageId=14493, acessado em Março, 2008.
34. ANP, Lei N° 9.478, de 6.8.1997.
35. RESOLUÇÃO ANP N° 42, de 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – Retificada DOU 19.4.2005.
36. E.G. Shay, Diesel Fuel from Vegetable-oils - Status and Opportunities. *Biomass Bioenergy* 4 (1993) 227–242.
37. G.P.A.G. Pousa, A.L.F. Santos, P.A.Z. Suarez, History and Policy of Biodiesel in Brazil, *Energy Policy* 35 (2007) 5393–5398.
38. K. Hill, Fats and Oils as Oleochemical Raw Materials. *Pure and Applied Chemistry* 72 (2000) 1255–1264.
39. U. Schuchardt, M.L. Ribeiro, A.R. Gonçalves, A Indústria Petroquímica no Próximo Século: como Ssubstituir o Petróleo como Matéria-prima. *Química Nova* 24 (2001) 247–251.
40. E.J.S. Parente, BIODIESEL: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado, 1ª Edição, Unigráfica, Fortaleza-CE, Brasil, 2003.

41. U. Schuchardt, R. Sercheli, R.M., Vargas, Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 9 (1998) 199–210.
42. L.P. Ramos, K. Kucek, A.K., Domingos, H.M., Wilhem, Biodiesel: um Projeto de Sustentabilidade Econômica e Sócio-ambiental para o Brasil. *Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento* 31 (2003) 28–37.
43. NBB, 2004. National Biodiesel Board. Biodiesel fact sheets. Disponível em <http://www.biodiesel.org/resources/fuelfactsheets>, acessado em Março, 2008.
44. M.J. Haas, K.M. Scott, T.L. Alleman, R.L. McCormick, Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock: A High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock, *Energy and Fuel* 15 (2001) 1207-1212.
45. M.J. Haas, A.J. McAloon, W.C. Yee, T.A. Foglia, A Process Model to Estimate Biodiesel Production Costs. *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 671-678
46. ANP, Site da Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis, <http://www.anp.gov.br>, acessado em Março, 2008.
47. J.V. Gerpen, Biodiesel Processing and Production, *Fuel processing Technology* 86 (2005) 1097-1107.
48. R.O. Dunn, M. W. Shockley, M. O. Bagby, mproving the low-temperature properties of alternative diesel fuels: Vegetable oil-derived methyl esters *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73 (1996) 1719-1728.
49. A. Nag, S. Bhattacharya, K. B. De, New Utilization of Vegetable Oils. *Journal of Am. Oil Chem. Soc.* 72 (1995) 1591-1593.
50. S. Stoumas, E. Lois, A. Serdari, Effects of Fatty Acid Derivatives on the Ignition Quality and Cold Flow of Diesel Fuel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72 (1995) 433-437.
51. C. Plank, E. Lorbeer, Simultaneous determination of glycerol, and mono-, di- and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography. *J. Chromatogr.* 697 (1995) 461-468.

52. I.K. Piyaporn, N. Jeyashoke, K. Kanit, Survey of Seed Oils for Use as Diesel Fuels. *Am.Oil Chem.Soc.* 73 (1996) 471-474
53. EMBRAPA Algodão, disponível em <http://www.cnpa.embrapa.br>, acessado em Março, 2008.
54. J.C. Forrest, E.D. Aberle, H.B. Hedrick, M.D. Judge, R.A. Merkel, Fundamentos de Ciencia de la Carne. Zaragoza, 1979.
55. A. Spataru, Is There a Future for Yellow Grease as a Fuel Additive? *Render Magazine*. Fevereiro. (2001) 12-14.
56. E. Moretto, R. Fett, Tecnologias de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo: Varela, 1998.
57. R. J. Hron, M. S. Kuk, G. Abraham, Determination of Free and Total Gossypol by High Performance Liquid Chromatography. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 67 (1990) 182-187.
58. CULTURA do algodão herbáceo na agricultura familiar. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Algodao/AlgodaoAgriculturaFamiliar/subprodutos.htm>, acessado em Fevereiro, 2008.
59. W.K. Busfield, P.N. Proschogo, Hydrogenation of palm stearine: Changes in chemical composition and thermal properties, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 67 (1990) 168-170.
60. D.M.P. Azevedo, E.F.Lima, O Agronegócio da Mamona no Brasil, Embrapa Algodão (Campina Grande-PB) – Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2001.
61. K.T. Achaya, Chemical Derivative of Castor Oil, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 48 (1971) 758-763.
62. Ogunniyi DS. Castor oil: A Vital Industrial Raw Material. *Bioresource Technology* 97 (2006) 1086-91.
63. E.A. Weiss, *Oilseed Crops*. London: Longman, 1983.

64. R.F. dos Santos, A.L. Barros, F.M. Marques, P.T. Firmino, L.E.G. Requião, Análise Econômica. In: D.M.P. Azevedo, E.F.Lima (eds.). O agronegócio da mamona no Brasil: EMBRAPA-SPI, (2001) 17-35.
65. Tecnologias de Produção de Soja, disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Soja/SojaCentralBrasil2003/index.htm>, acessado em Janeiro, 2008.
66. J.B. França Neto, A.A. Henning, DIACOM: diagnóstico completo da qualidade da semente de soja. Londrina: EMBRAPA-CNPSO, 1992.
67. D. Kusdiana, S. Saka, Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol, Fuel 80 (2001) 693-698.
68. M. Mittelbach, Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. Bioresource Technology 57 (1996) 7-11.
69. ANP, RESOLUÇÃO ANP Nº 42, DE 24.11.2004 - DOU 9.12.2004- RETIFICADA DOU 19.4.2005 disponível em <http://www.anp.gov.br>, acessado em Janeiro, 2008.
70. ASTM D-4052 Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter, 1996.
71. NBR-10441, Produtos de Petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica, 2007.
72. ASTM D-2709, Standard Test Method for Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge, 1996.
73. ASTM D-93 Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, 2007.
74. EN 14103 Fats and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of Ester and Linoleic Acid Methyl ester Contents, 2001.
75. ASTM D1160-06 Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure, 2006.

-
76. ASTM D-4530, Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method), 2007.
 77. NBR 14359 Produtos de Petróleo – Determinação da corrosividade – Método da Lâmina de Cobre, 1997.
 78. ASTM D-664 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2007.
 79. K. Hak-Joo, K. Bo-Seung, K. Min-Ju, M.P.Young, K. Deog-Keun, L. Jin-Suk, L. Kwan-Young, Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalyst, *Catalysis Today* 93-95(2004) 315–320.
 80. B. Freedman, R.O. Butterfield, E. H. Pryde, Transesterification Kinetics of Soybean Oil 1. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63 (1986) 1375-1380.
 81. M.A. Dasari, M.J. Goff, G.J. Suppes, Non-catalytic Alcoholysis Kinetics of Soybean Oil, *Journal Am. Oil Chem. Soc.* 80 (2003) 189-192.
 82. S. Saka, D. Kusdiana, Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel* 80, (2001) 225-231.
 83. M. Diasakou, A. Louloudi, N. Papayannakos, Kinetics of the Non-Catalytic Transesterification of Soybean Oil, *Fuel* 77 (1998) 1297-1302.
 84. A.C. Alba-Rubio, Preparación de Catalizadores Sólidos Básicos Activos en la Transesterificación de Triglicéridos, Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Málaga-ES, 2007.
 85. L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S.N. Naik. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification - a Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10 (2006) 248-268.
 86. G. Vicente, M. Martinez, J. Aracil, Optimization of Integral Biodiesel Production. Part II: A Study of the Material Balance. *Bioresource Technology*, 98 (2007) 1754-1761.
-

-
87. W. Zhou, S.K. Konar, D.G.V. Boocock, Ethyl Esters from the Single-Phase Base-Catalyzed Ethanolysis of Vegetable Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80 (2003) 367-371.
 88. F. Ma, L.D. Clements, M.A. Hanna, The effect of mixing on Transesterification of Beef Tallow. *Bioresource Technology*, 69 (1999) 289-293.
 89. B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts, Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils *J. Am. Chem. Soc.* 61 (1984) 1638-1643.
 90. A. Cotevon, G., M. Martinez, J. Aracil,; *Recent Res. Dev. Oil Chem.* 1(1997) 109.
 91. Y. Shimada, Y. Watanabe, T. Samukawa, A. Sugihara, H. Noda, H. Fukuda, Y. Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase *Am. Oil Chem. Soc.* 76 (1999) 789-793.
 92. H.J. Wright, J.B. Segur, H.V. Clark, S.K. Coburn, E.E. Langdon, R.N DuPuis, A Report on Ester Interchange, *Oils and Soap* 21 (1994) 145-148.
 93. M. Fangrui, A.H. Milford,; *Biodiesel Production: a Review*, *Bioresource Technology* 70 (1999) 1-15.
 94. J. Jitputti, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, P. Jenvanitpanjakul, Transesterification of Crude Palm Kernel Oil and Crude Coconut Oil by Different Solid Catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 116 (2006) 61-66.
 95. M. Sasidharan, R. Kumar, Transesterification over Various Zeolites under Liquid-phase Conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 210 (2004) 93-98.
 96. M.C.G. Albuquerque, I. Jiménez-Urbistondo, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr. and P. Maireles-Torres, CaO Supported on Mesoporous Silicas as Basic Catalysts for Transesterification Reactions. *Applied Catalysis A: General* 334 (2008) 35-43
 97. D. Ayhan, Biodiesel from Sunflower Oil in Supercritical Methanol with Calcium Oxide. *Energy Conversion and Management*, 48 (2007) 937-941.
-

98. G. Vicent, A. Coteron, M. Martinez, J. Aracil, Application of Factorial design of Experiments and Response Surface Methodology to Optimize Biodiesel Production, *Industrial Crops and Products* 8 (1998) 29-35.
99. F.R. Abreu, D.G. Lima, E.H. Hamú, C. Wolf, P.A.Z. Suárez, Utilization of Metal Complexes as Catalysts in the Transesterification of Brazilian Vegetable Oils with Different Alcohols. *J. Molec. Catalysis A: Chemical* 209 (2004) 29-33.
100. L.G. Schumacher, S.C. Borgelt, D. Fosseen, W. Goets, W.G. Hires, Heavy-duty Engine Exhaust Emission Tests Using Methyl Ester Soybean Oil/Diesel Fuel Blends, *Bioresource Technol* 57 (1996) 31-36.
101. A. Corma, S. Iborra, Optimization of Alkaline Earth Metal Oxide and Hydroxide Catalysts for Base-Catalyzed Reactions. *Adv. Catal.* 49 (2006) 239-302.
102. R.G. Bray, *Biodiesel Production*, SRI Consulting, 2004.
103. R. Stern, G. Hillion, J.J. Rouxel, S. Leporq, U.S. Patent 5908946. Institut Français de Petroleo, 1999.
104. D.E. Lopez, D.A. Bruce, E. Lotero, Transesterification of Triacetin with Methanol on Solid acid and Base Catalysts. *Applied Catalysis A: General* 295 (2005) 97-105.
105. G. Gelhard, F. Vielfaure-Joly, C.R. Acad. Sci. Paris Serie IIc, *Chimie/Chemistry* 3 (2000) 563.
106. M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, I.N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, Green Chemistry: Biodiesel Made with Sugar Catalyst. *Nature* 438 (2005) 178.
107. H. Zhu, Z. Zongbin, Y. Chen, P. Zhang, S. Duan, X. Xiaohua, Z. Mao, *Chin. J. Catal.* 27 (2006) 391.
108. M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velty, Increasing the Basicity and Catalytic Activity of Hydrotalcites by Different Synthesis Procedures. *J. Catal.* 225 (2004) 316-323.

109. G.J. Suples, M.A. Dasari, E.J. Doskocil, P.J. Mankidy, M. Godd, Transesterification of Soybean Oil with Zeolite and Metal Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 257 (2004) 213.
110. S. Furuta, H. Matsuhashi, K. Arata, Biodiesel Fuel Production with Solid Superacid Catalysis in Fixed Bed. *Catalysis Communications* 5 (2004) 721-723.
111. S. Furuta, H. Matsuhashi, K. Arata, Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor. *Biomass and Bioenergy* 30 (2006) 870-873.
112. C.T. Kresge, M.E. Leonowice, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
113. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowice, C.T. Kresge, K.D. Shmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Hiqqins, J.L.Schlenker, A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *Journal of Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.
114. S. Saravanamurugan, Sujandi, D-S. Han, J.-B. Koo, S.-E. Park, Transesterification Reactions over Morphology Controlled Amono-Functionalized SBA-15 Catalysts, *Catalysis Communications* 9 (2008) 158-163.
115. J. Sun, J.A. Moulijn, K.C. Jansen, T. Maschmeyer, M.-O. Coppens, Alcothermal Syntesis under Basic Conditions of an SBA-15 with Long-Range order and Stability, *Advanced Materials* 13 (2001) 327-331.
116. C.E. Tattershall, N.P. Jerome, P.M. Budd, Oxyethylene/oxybutylene Block Copolymers as Structure-directing Agents in the Preparation of Mesoporous Silica. *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2979-2984.
117. Z.Y. Wu, Q. Jiang, Y.M. Wang, H. J. Wang, L. B. Sun, L.Y.Shi, J.H.Xu, Y.Wang, Y.Chun, J.H. Zhu, Generating Superbasic Sites on Mesoporous Silica SBA-15, *Chem. Mat.* 18 (2006) 4600-4608.

118. L. Sierra, B. Lopez, H. Gil, J.L. Guth, Synthesis of mesoporous silica from sodium silica solutions and a poly(ethylene oxide)-based surfactant. *Adv. Mater.* 11 (1999) 307-311.
119. J.M. Kim, G. D. Stucky, Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Silica Materials Using Sodium Silicate and Amphiphilic Block Copolymers. *Chem. Commun.* (2000), 1159-1160.
120. K. Miyazawa, S. Inagaki, S. Control of the microporosity within the pore walls of ordered mesoporous silica SBA-15. *Chem. Commun.* (2000) 2121-2122.
121. Y.M. Wang, Z.Y. Wu, Y.L. Wei, J.H. Zhu, In Situ Coating Metal Oxide on SBA-15 One-pot Synthesis, *Microporous and Mesoporous Materials* 84 (2005) 127-136.
122. M. Kruk, M. Jaroniec, S.H. Joo, R. Ryoo, Characterization of Regular and Plugged SBA-15 Silicas by Using Adsorption and Inverse Carbon Replication and Explanation of the Plug Formation Mechanism. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2205-2213.
123. X. Liu, L. Zhou, X. Fu, Y. Sun, W. Su, Y. Zhou, Adsorption and Regeneration Study of the Mesoporous Adsorbent SBA-15 Adapted to the Capture/Separation of CO₂ and CH₄, *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 1101-1110.
124. M. Gomez-Cazalilla, J.M. Mérida.-Robles, A. Gurbani, E. Rodríguez-Castellon, A. Jiménez-López, Characterization and Acid Properties of Al-SBA-15 Materials Prepared by Post-synthesis Alumination of a Low-cost Ordered Mesoporous Silica, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 1130-1140.
125. D. Ticht, B. Coq, *CATTECH* 7 (2003) 206.
126. A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, Primo Millo, PCT WO No 98/56747, 1998.
127. D. Siano, L. Siano, M. Nastasi, E. Santacesaria, M. Di Serio, Italian Patent Application No. MI2004A02163, 2004.
128. V.R.L. Constantino, T.J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 883.

129. S. Gryglewicz, Alkaline-earth Metal Compounds as Alcoholysis Catalysts for Ester Oils synthesis. *Applied Catalysis A: General* 192 (2000) 23-28.
130. H. Hattori, Heterogeneous Basic Catalysis. *Chemical Reviews* 95 (1995) 537-558.
131. J. Coughlin, C. Healy, D. M. Namara, S. O'Brien, Preparation and characterization of MgO powders having Ca²⁺ or Ba²⁺ as surface dopants. *Catal. Today* 2 (1988) 557-567.
132. K. Omata, A. Aoki, K. Fujimoto, Oxidative Coupling of Methane Over CaO-MgO Mixed Oxide. *Catal. Lett.* 4 (1990) 241-244.
133. R.S. Watkins, A.F. Lee, K. Wilson, Li-CaO Catalysed Tri-glyceride Transesterification for Biodiesel Applications. *Green Chem.* 6 (2004) 335-340.
134. X. Meng, Z. Xin, Preparation of Biodiesel from Soybean Oil by Transesterification on KF/CaO Catalyst, *Petrochemical Technology* 34 (2005) 282-286.
135. M. Faraldos, C. Goberna, Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales, Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC, Madrid, 2002.
136. D.A. Skoog, F.J. Holler e T.A. Nieman; trad. I. Caracelli [et al.], *Princípios de Análise Instrumental* 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
137. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sool, K.D. Bomber, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN. 1992.
138. S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Adsorption of gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, (1938), 309-318.
139. J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramasay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Pure Applied Chemistry* 66 (1994) 1739-1758.
140. R. W. Cranston, F. A. Inkley, The Determination of Pore Structures from Nitrogen Adsorption Isotherms, *Advances In Catalysis*, 9 (1957) 143-154.

141. I. Jiménez-Urbistondo, Desarrollo y Caracterización de Nuevos Catalizadores Básicos para la Producción de Biodiesel, Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Málaga-ES, 2007.
142. R.S. Araújo, Processos de Catálise e Adsorção, em Fase Líquida, de Hidrocarbonatos Poliaromáticos sobre Alumínio e Titanossilicatos Mesoporosos, Tese de Doutorado em Química Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, Brasil, 2005.
143. D. Fuentes-Perujo, J. Santamaría-González, J. Mérida-Robles, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, R. Moreno-Tost, R. Mariscal, Evaluation of the Acid Properties of Porous Zirconium-doped and Undoped Silica Materials, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 2182-2189.
144. B. Fredman, E.H. Pryde, T.L. Mounts, Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 61 (1984) 1638-1643.
145. G. Vicente, A. Coteron, M. Martinez, J. Aracil, Application of the Factorial Design of Experiments and Response Surface Methodology to Optimize Biodiesel Production. *Industrial Crops and Products* 8 (1998) 29-35.
146. W.T. Reichle, S.Y. Kang, D.S. Everhardt, The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. *J. Catal.* 101 (1986) 352-359.
147. A. Corma, V. Fornés, F. Rey, Hydrotalcites as Base Catalysts: Influence of the Chemical Composition and Synthesis Conditions on the Dehydrogenation of Isopropanol. *J. Catal.* 148 (1994) 205-212.
148. T. Ebiura, T. Echizen, A. Ishikawa, K. Murai, T. Baba, Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General* 283 (2005) 111-116.

APÊNDICES

Neste apêndice serão apresentados alguns dos resultados de caracterização dos catalisadores obtidos durante o estudo realizado e que não foram mostrados no capítulo de resultados e discussão da presente tese.

CATALISADORES MESOPOROSOS

ANÁLISE ELEMENTAR (H, C, N)

Tabela A1: Resultados da análise elementar dos catalisadores calcinados a 550°C

Calcinado a 550°C	% C	% H	% N
SBA15-4CaO	0.880	0.612	0.016
SBA15-8CaO	0.583	0.682	0.027
SBA15-12CaO	1.401	0.738	0.037
SBA15-14CaO	2.785	0.333	0.028

Tabela A2: Resultados da análise elementar dos catalisadores calcinados a 600°C

Calcinado a 600°C	% C	% H	% N
SBA15-4CaO	0.328	0.340	0.034
SBA15-8CaO	1.287	0.313	0.021
SBA15-12CaO	1.167	0.315	0.030
SBA15-14CaO	1.560	0.315	0.036

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

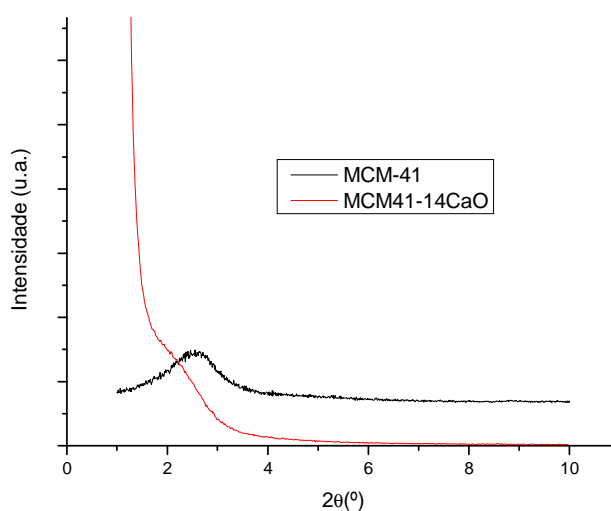


Figura A1: DRX baixo ângulo do suporte mesoporoso MCM-41 calcinado a 500°C e do catalisador MCM41-14CaO calcinado a 800°C

ANÁLISES TÉRMICAS (TG, DTG e DTA)

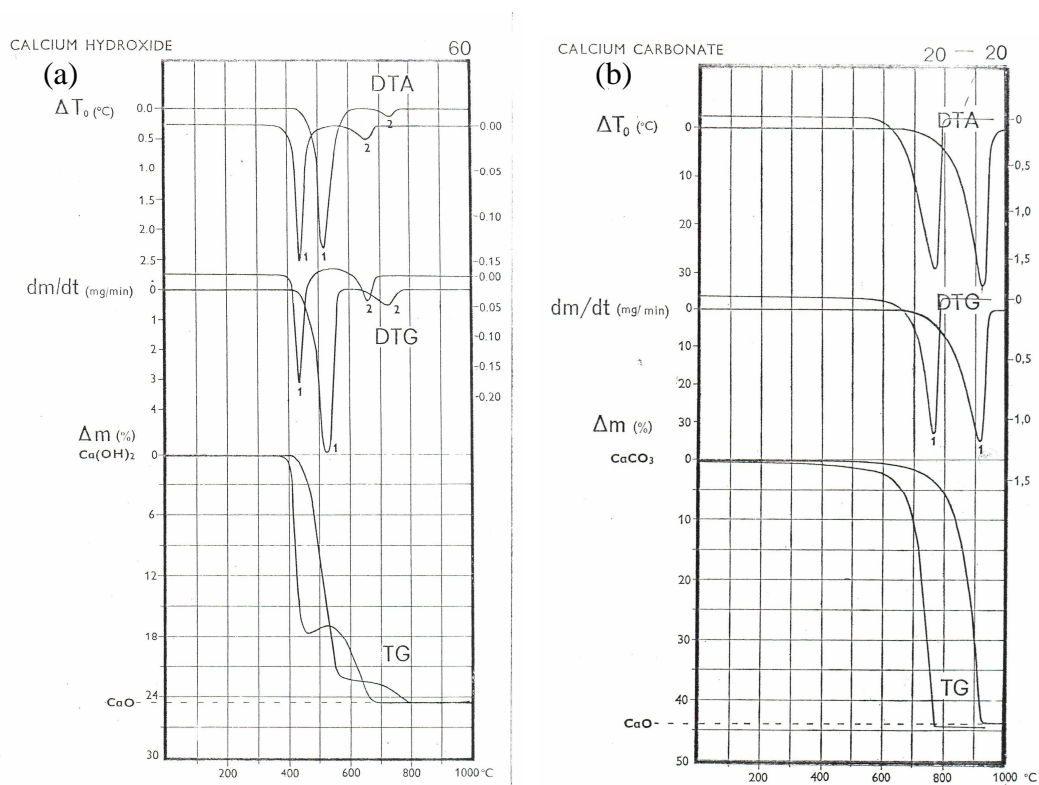


Figura A2: Resultados das análises térmicas do hidróxido de cálcio (a) e do carbonato de cálcio (b).

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

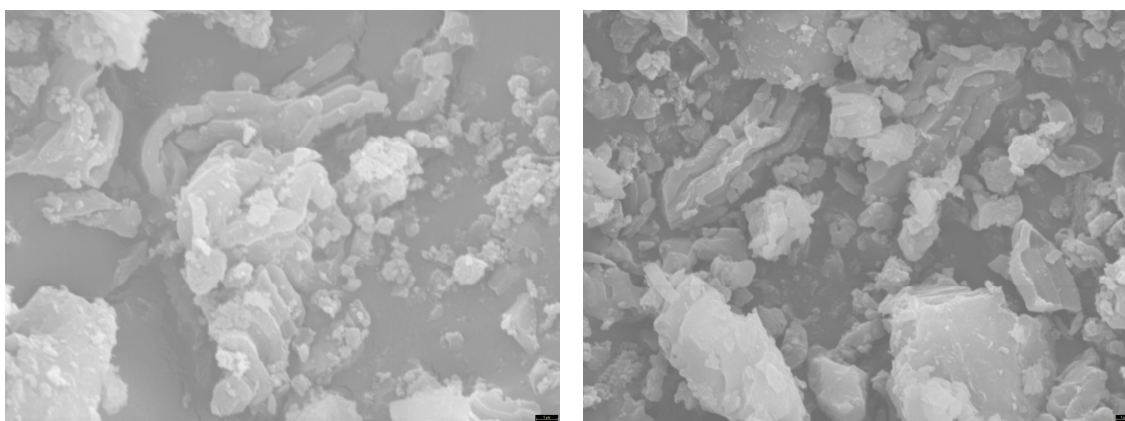


Figura A3: Microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores mesoporosos SBA15-4CaO (a) e SBA15-8CaO (b).

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

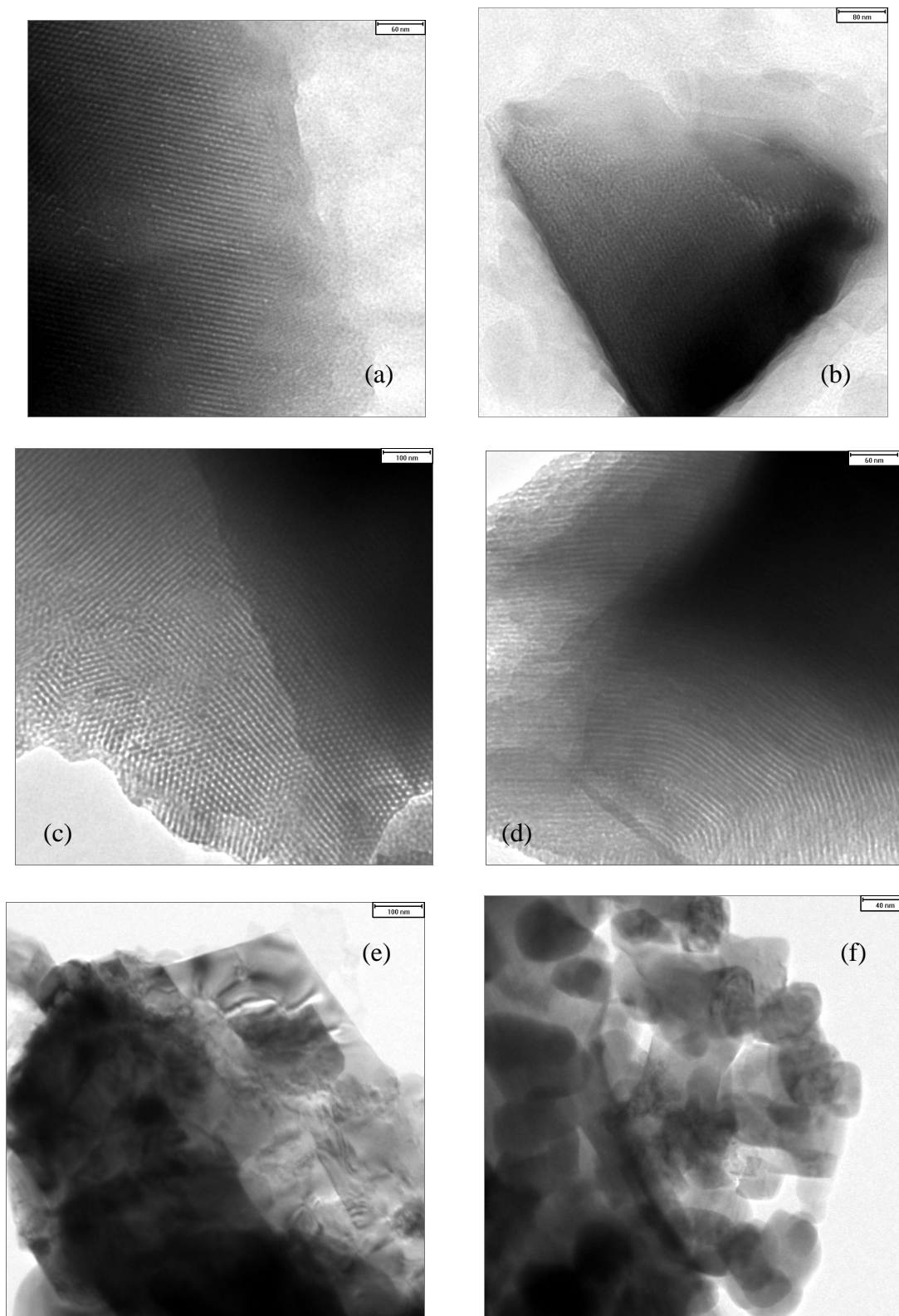


Figura A4: Microscopias eletrônicas de transmissão para a série de catalisadores mesoporosos; (a) suporte SBA-15; (b) SBA15-4CaO; (c) SBA15-6CaO (d)SBA15-8CaO; (e) e (f) SBA15-14CaO

ANÁLISE DE EDX

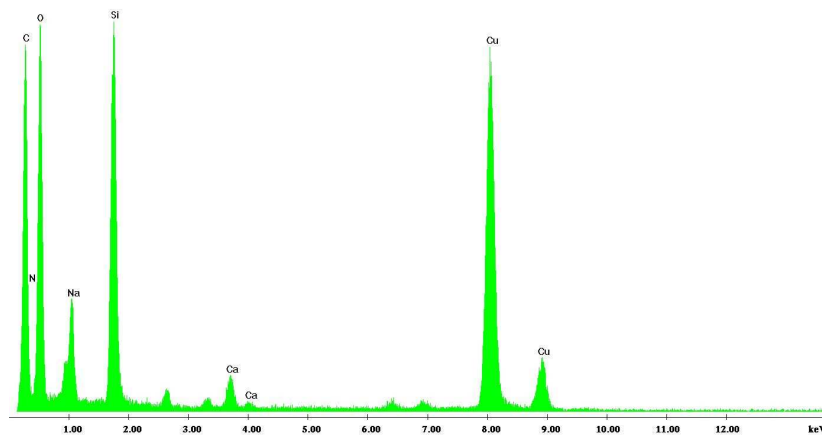


Figura A5: Análise de EDX do catalisador SBA15-4CaO

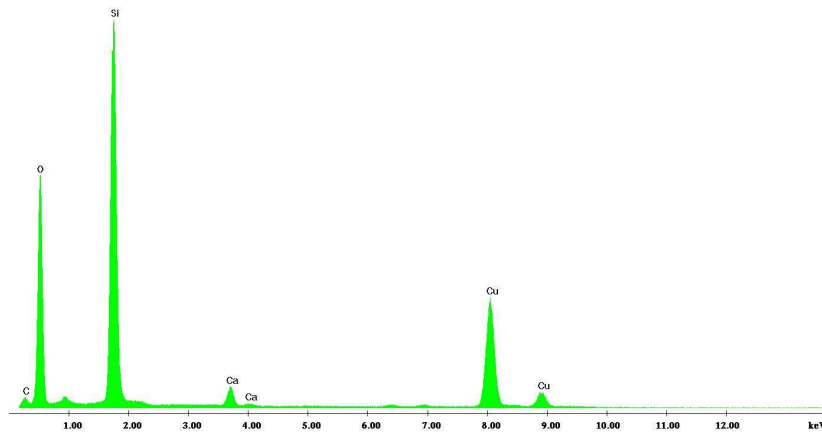


Figura A6: Análise de EDX do catalisador SBA15-8CaO

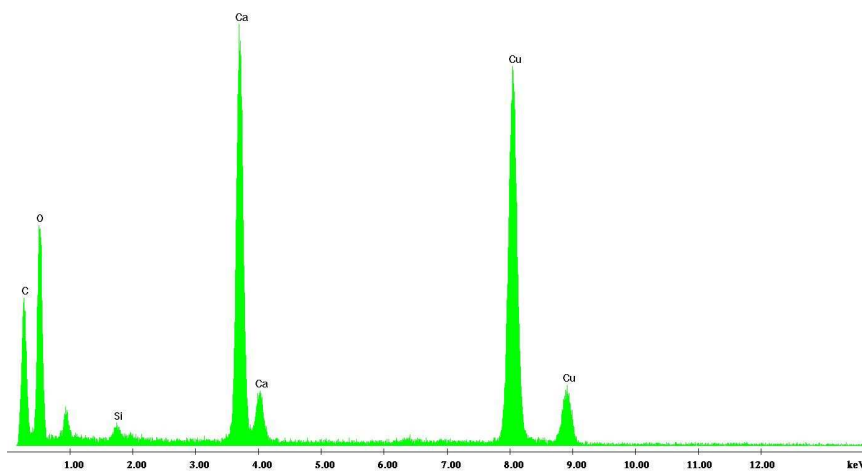


Figura A7: Análise de EDX do catalisador SBA15-14CaO

ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X (XPS)

Suporte SBA-15

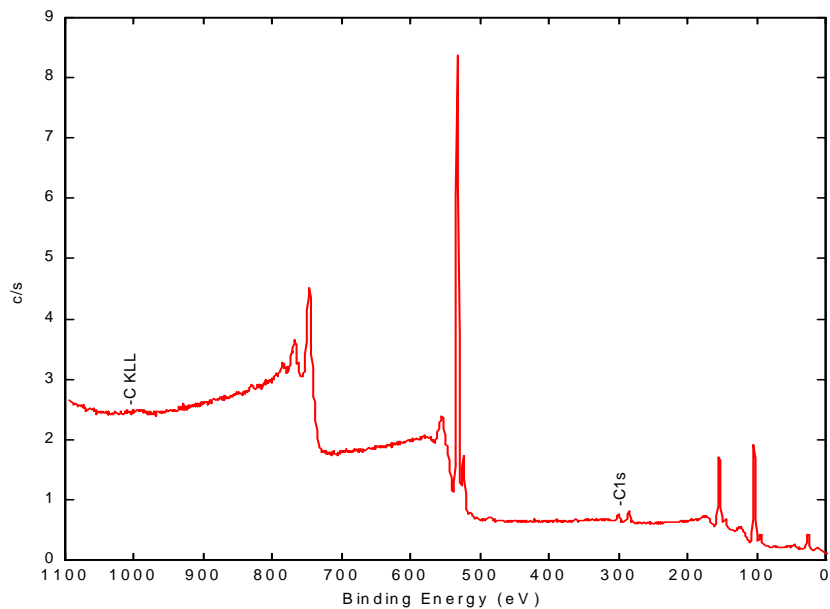


Figura A8: Espectro fotoeletrônico (XPS) geral do suporte SBA-15.

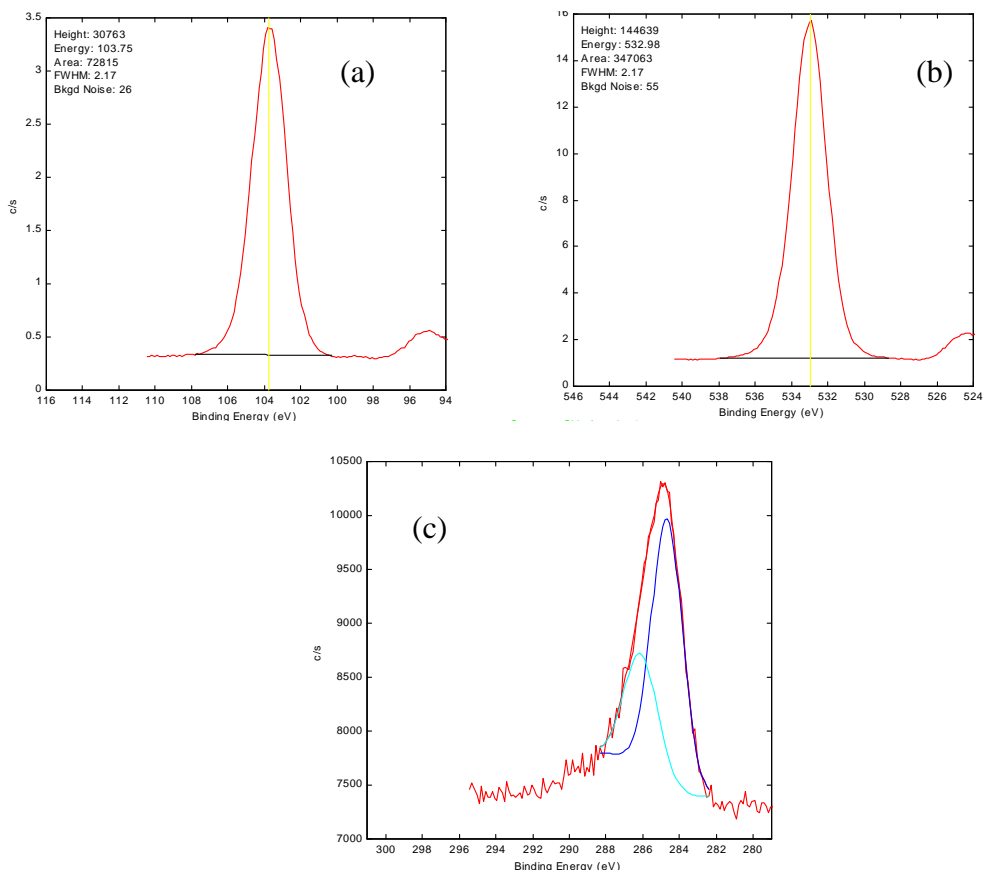


Figura A9: Regiões do suporte SBA15 monitoradas por XPS, (a) Si2p; (b) O1s; (c) C1s.

SBA15-4CaO

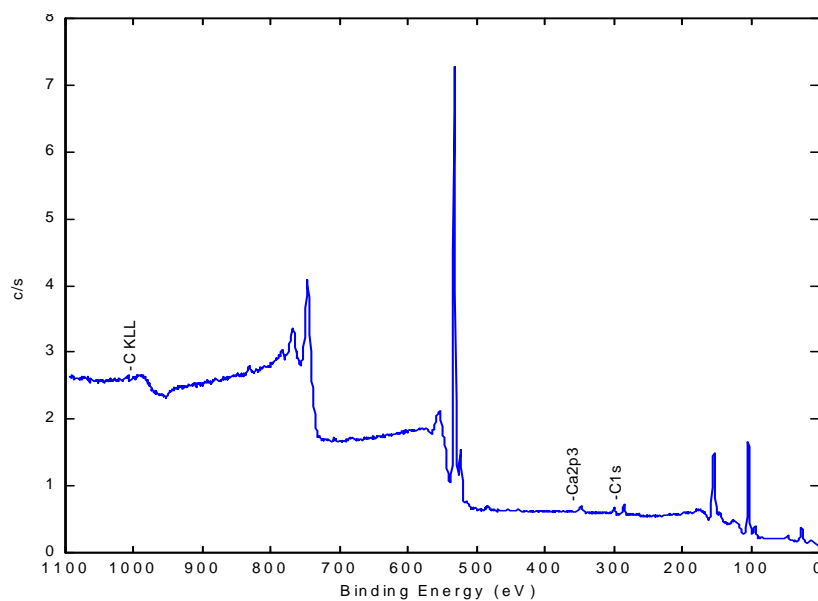


Figura A10: Espectro fotoeletrônico (XPS) geral do catalisador SBA15-4CaO.

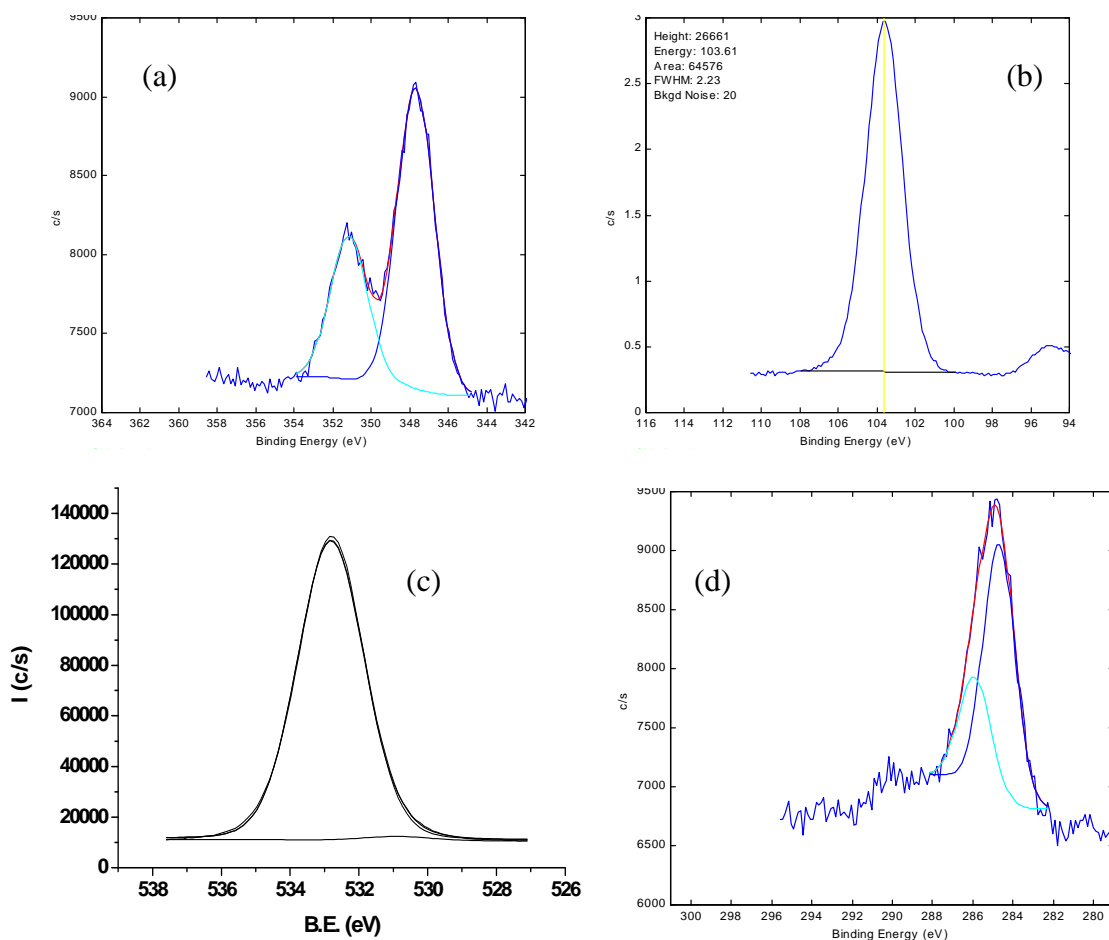


Figura A11: Regiões do catalisador SBA15-4CaO monitoradas por XPS, (a) Ca2p; (b) Si2p (c) O1s; (d) C1s.

SBA15-8CaO

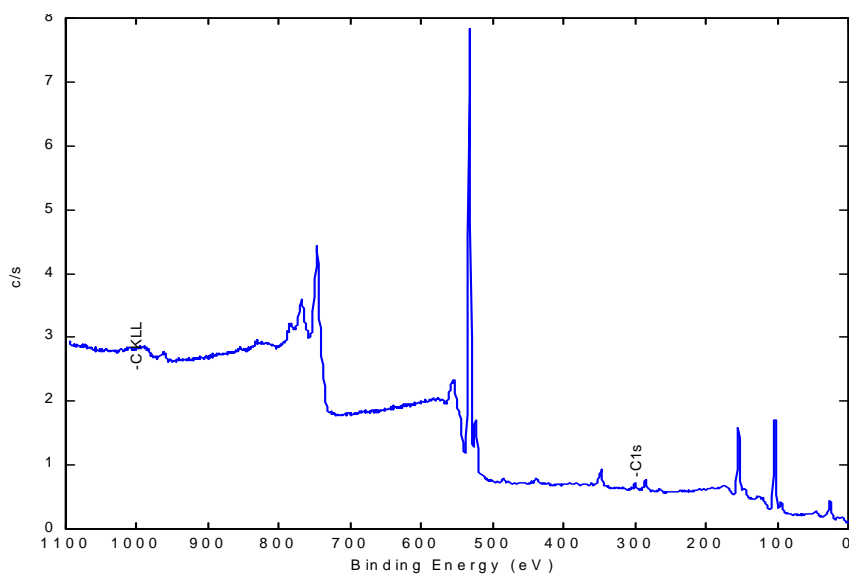


Figura A12: Espectro fotoeletrônico (XPS) geral do catalisador SBA15-8CaO.

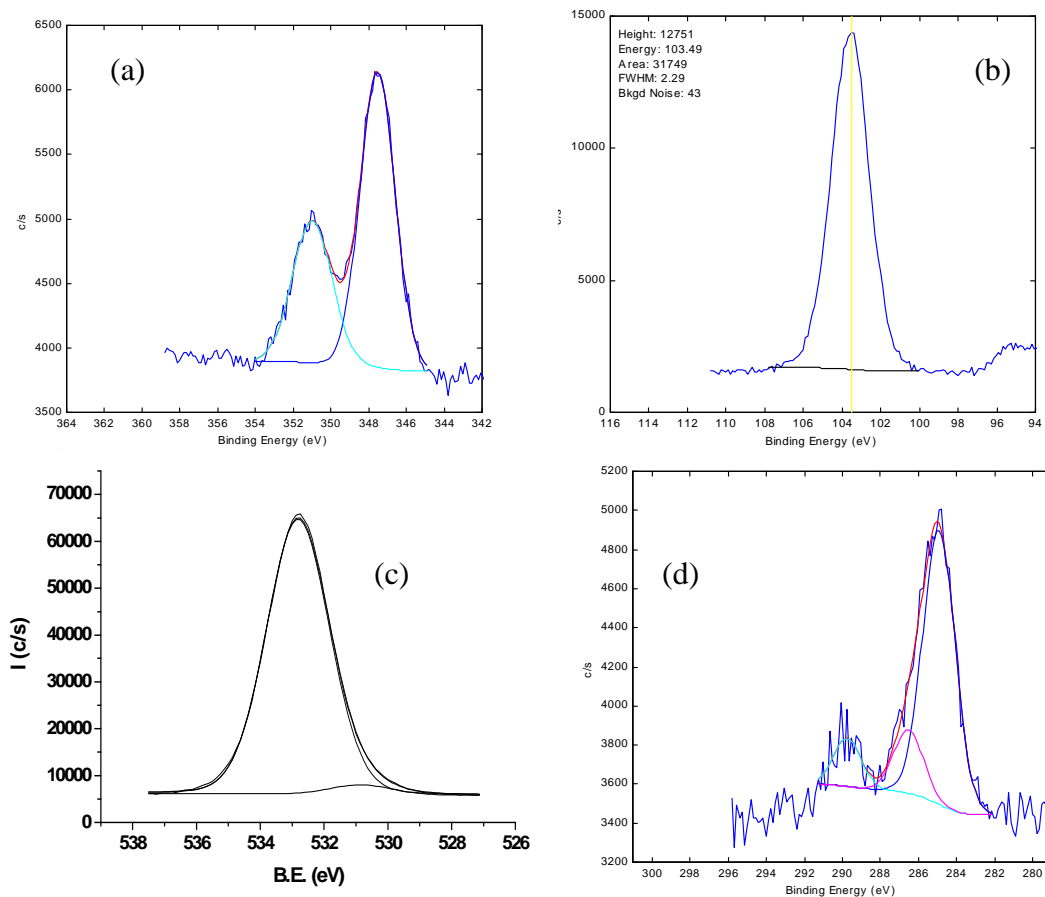


Figura A13: Regiões do catalisador SBA15-8CaO monitoradas por XPS, (a) Ca2p; (b) Si2p (c) O1s; (d) C1s.

SBA15-12CaO

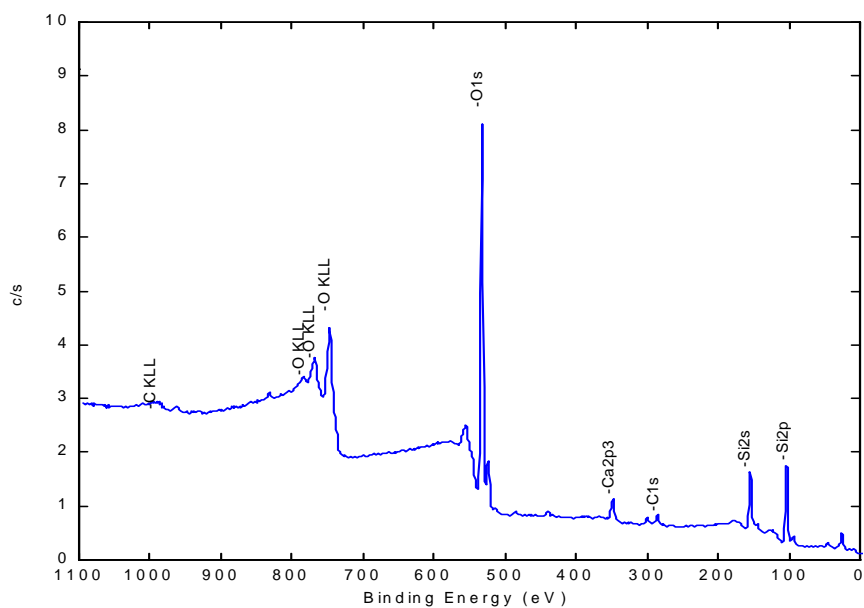


Figura A14: Espectro fotoeletrônico (XPS) geral do catalisador SBA15-12CaO.

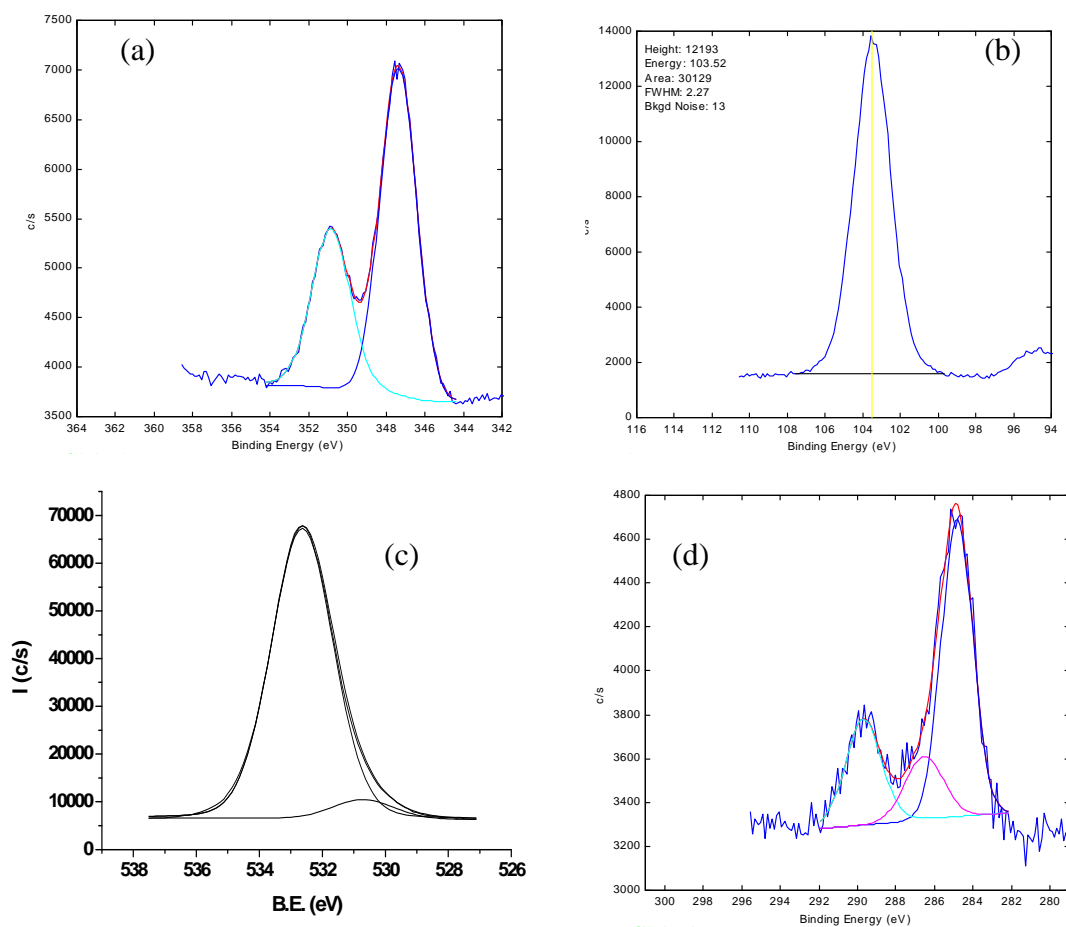


Figura A15: Regiões do catalisador SBA15-12CaO monitoradas por XPS, (a) Ca2p; (b) Si2p (c) O1s; (d) C1s.

SBA15-14CaO

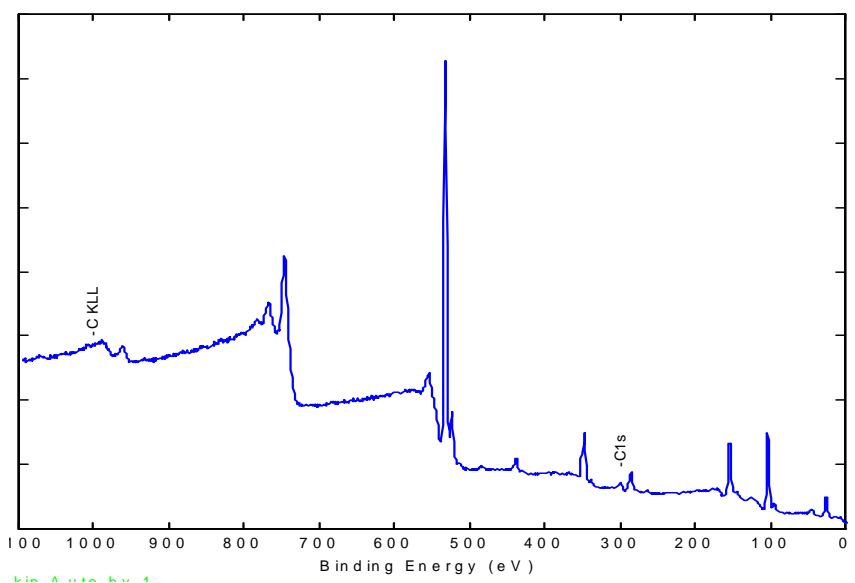


Figura A16: Espectro fotoeletrônico (XPS) geral do catalisador SBA15-14CaO.

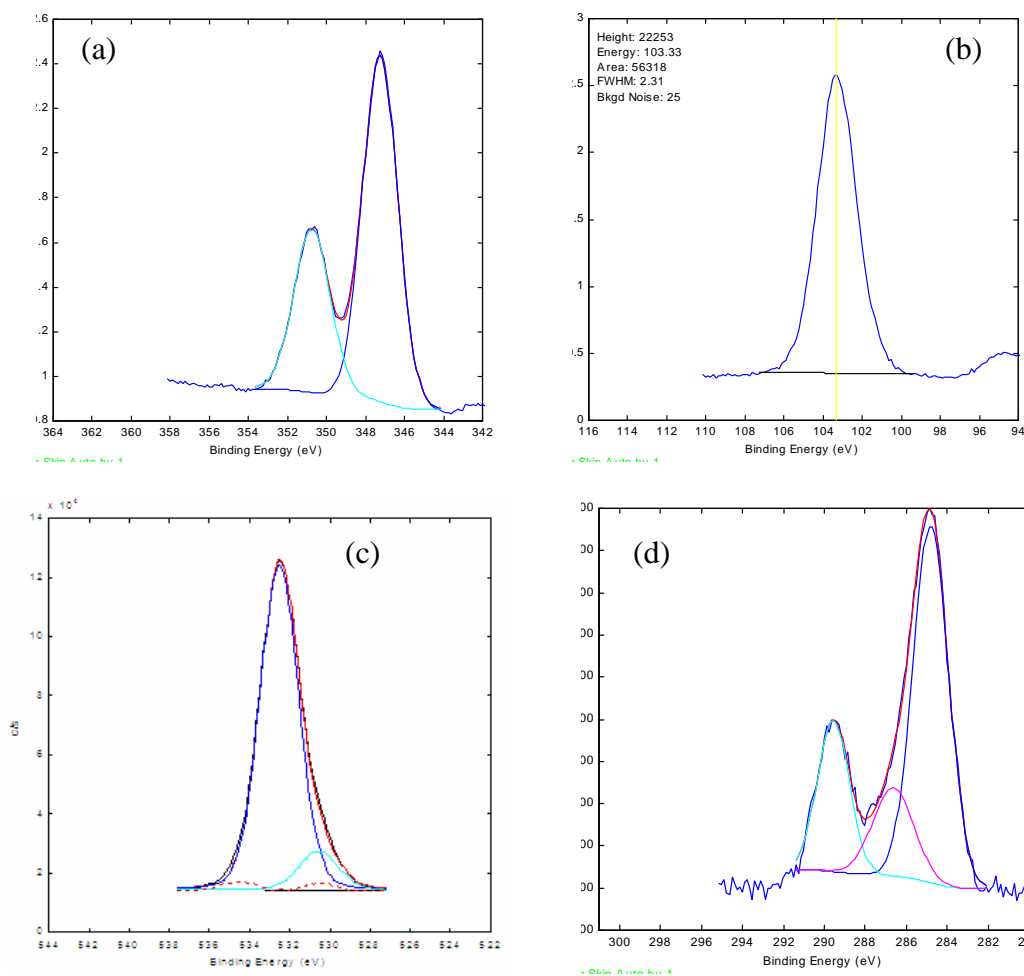


Figura A17: Regiões do catalisador SBA15-14CaO monitoradas por XPS, (a) Ca2p; (b) Si2p (c) O1s; (d) C1s.

ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE NITROGÊNIO A -196°C

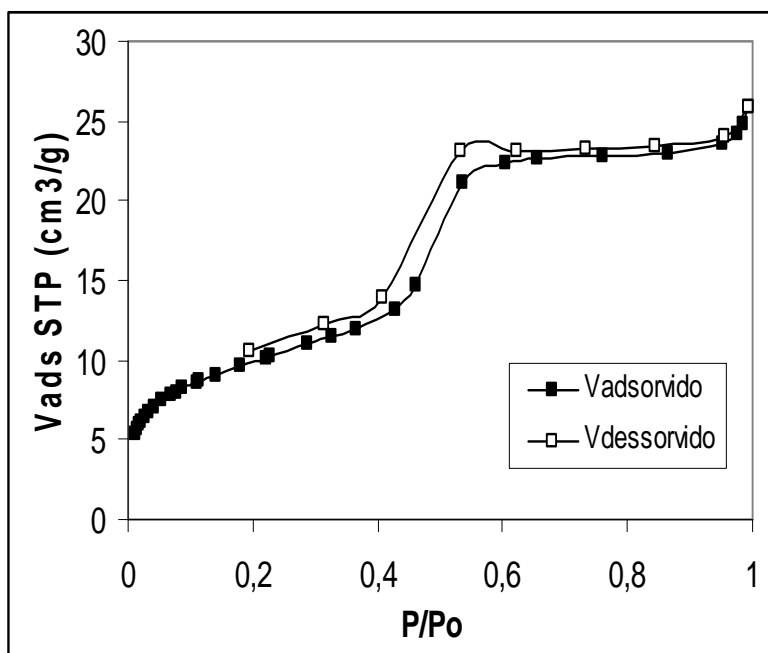


Figura A18: Isoterma de adsorção-desorção de N₂ do catalisador SBA15-4CaO

OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO BUTIRATO DE ETILA COM METANOL

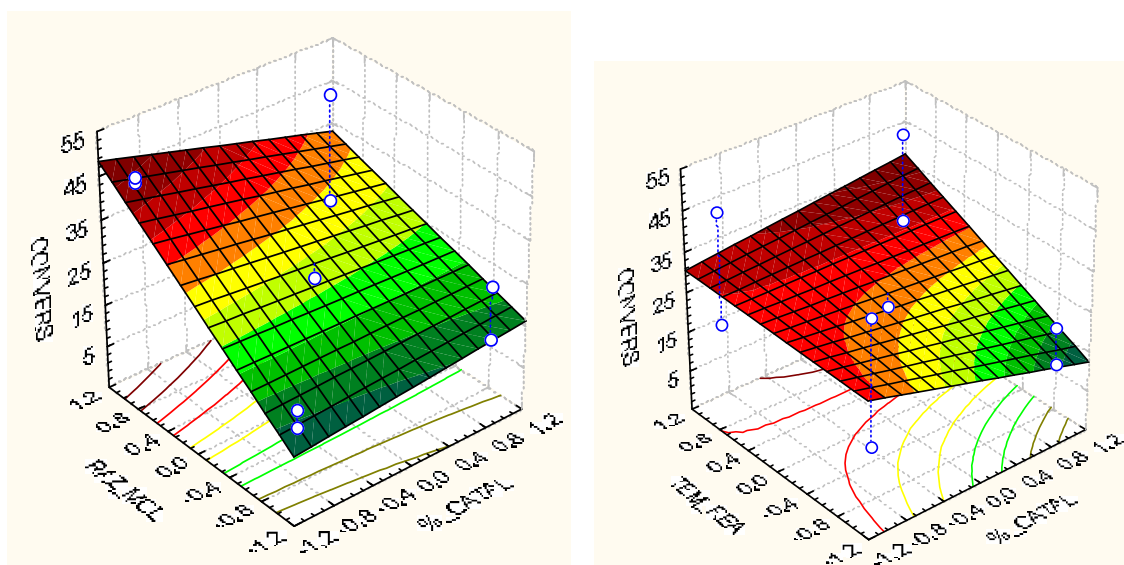


Figura A19: Superfícies respostas do planejamento fatorial 2³ para transesterificação do butirato de etila com metanol, utilizando o catalisador SBA15-14CaO.

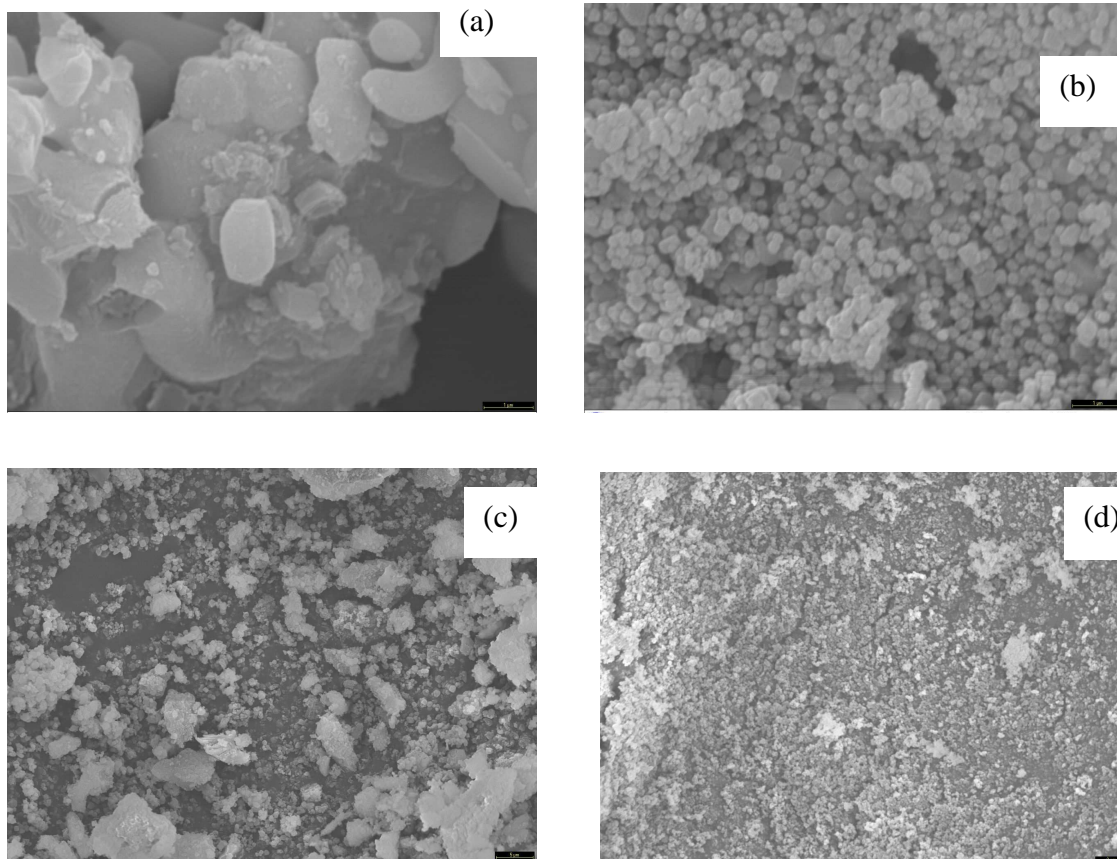
CATALISADORES MÁSSICOS DE ÓXIDOS MISTOS:**MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

Figura A20: Microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores mesoporosos CaO (a), MgCa15 (b), MgCa24 (c) e MgO (d).

ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X (XPS)

MgCa3

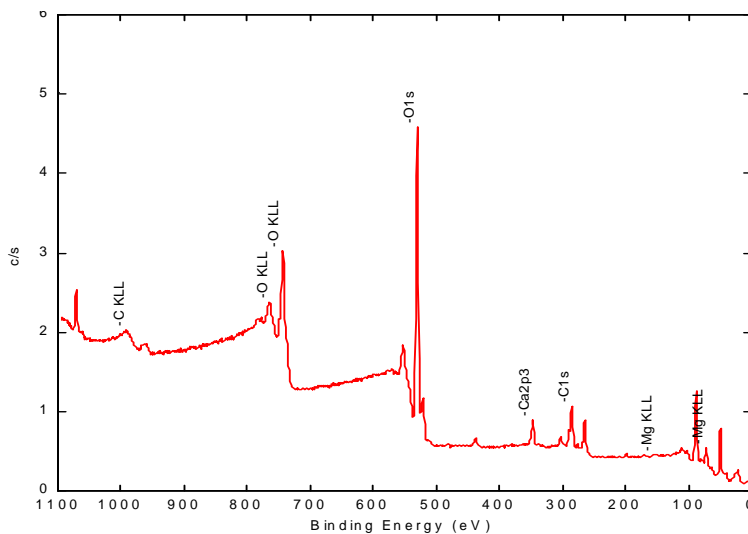


Figura A21: Espectro fotoeletrônico (XPS) geral do catalisador MgCa3.

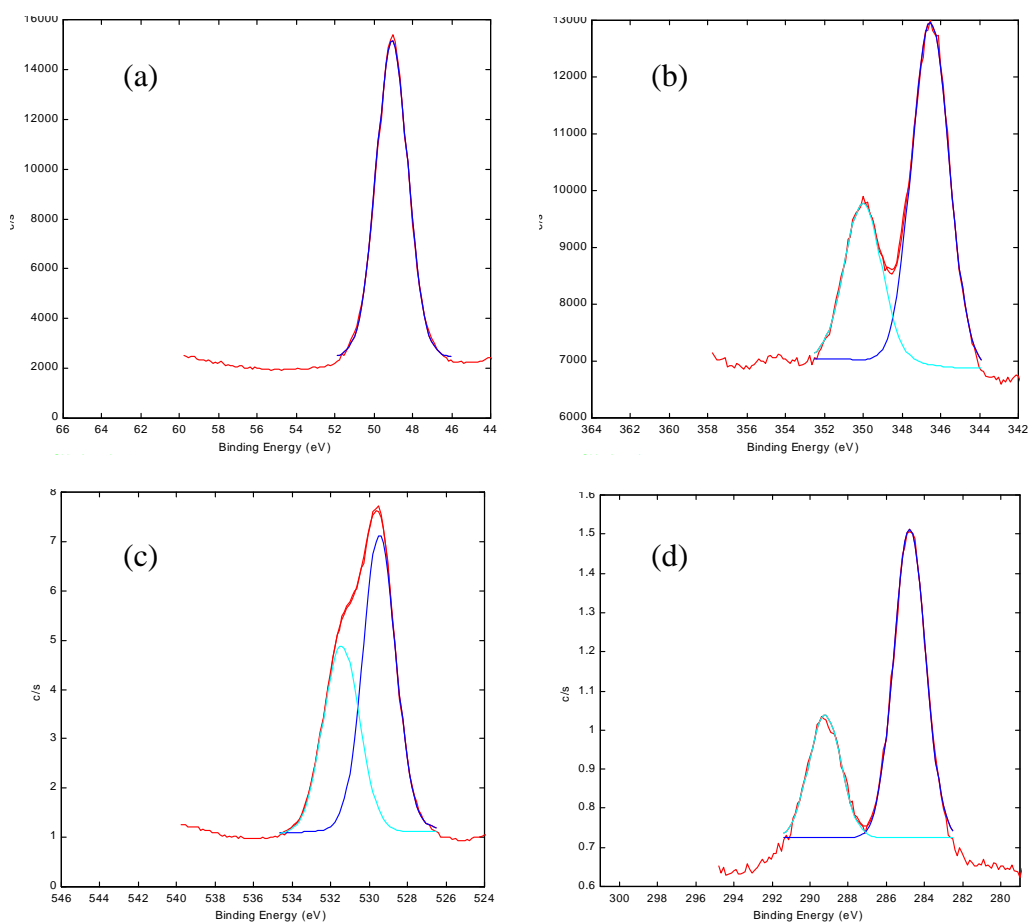


Figura A22: Regiões do catalisadorMgCa3 monitoradas por XPS, (a) Mg2p; (b) Ca2p; (c) O1s e (d) C1s.

MgCa9

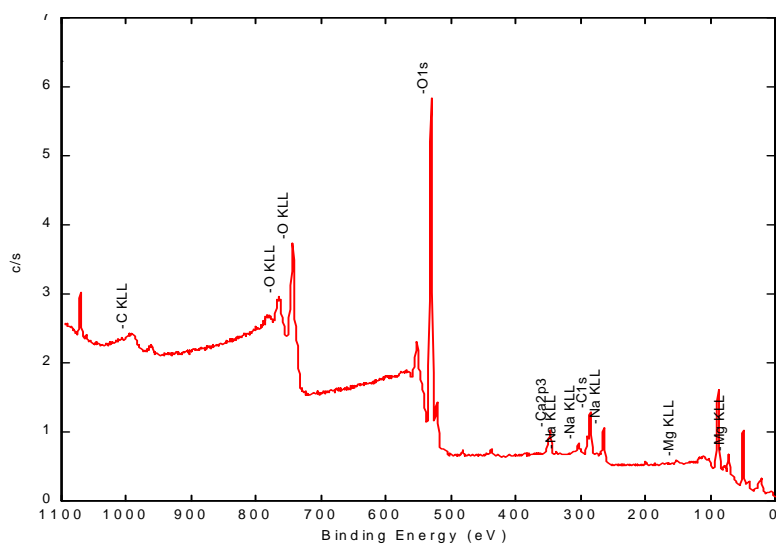


Figura A23: Espectro fotoeletrônico (XPS) geral do catalisador MgCa9.

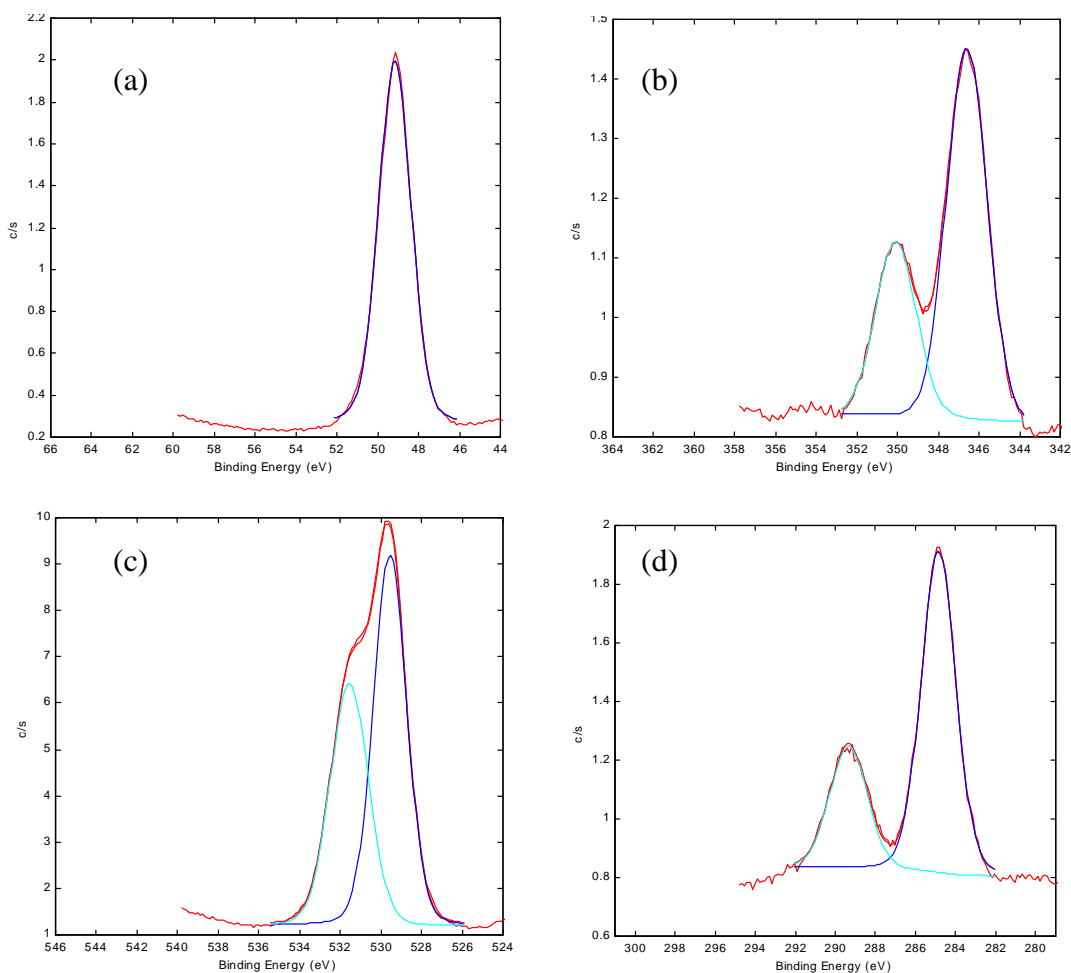


Figura A24: Regiões do catalisador MgCa9 monitoradas por XPS, (a) Mg2p; (b) Ca2p; (c) O1s e (d) C1s.

MgCa15

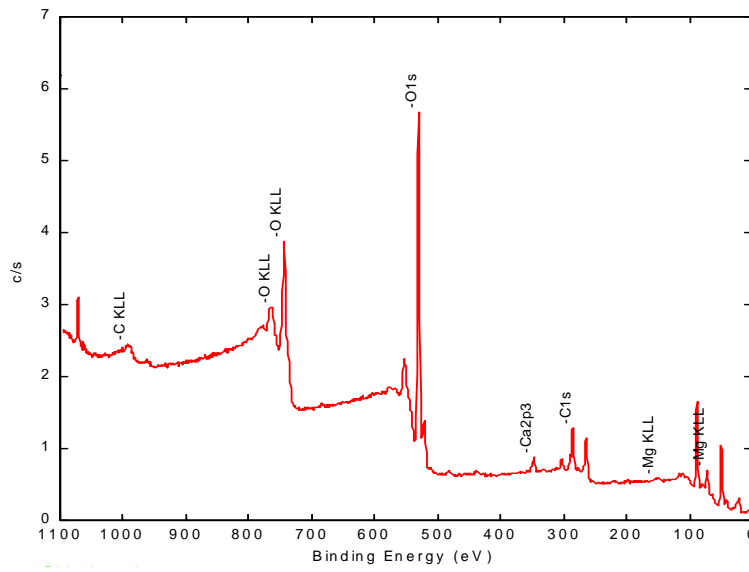


Figura A25: Espectro fotoeletrônico (XPS) geral do catalisador MgCa15.

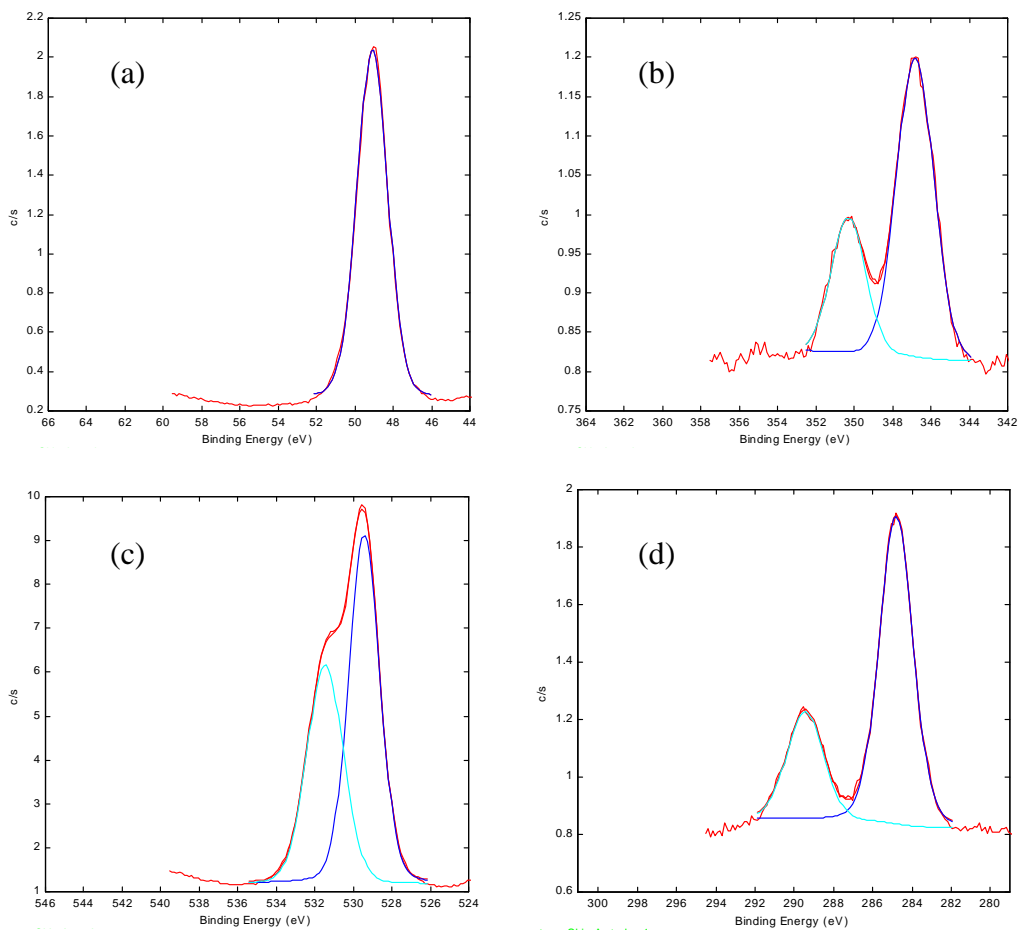


Figura A26: Regiões do catalisador MgCa15 monitoradas por XPS, (a) Mg2p; (b) Ca2p; (c) O1s e (d) C1s.

MgCa24

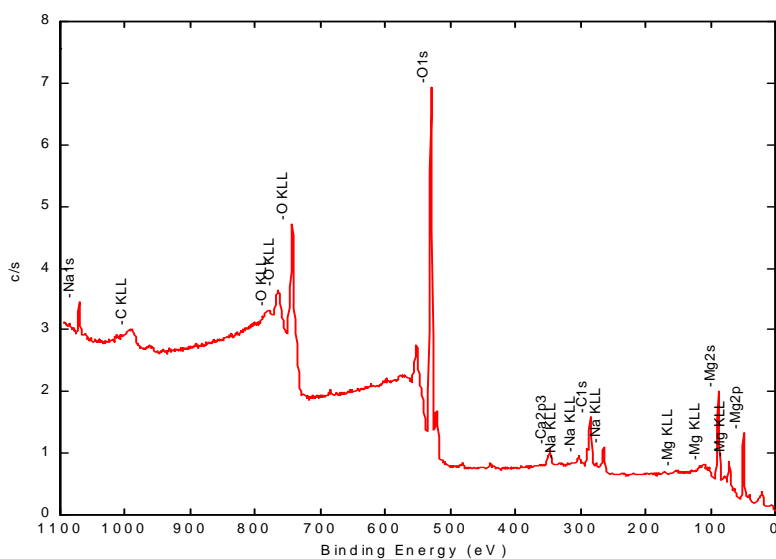


Figura A27: Espectro fotoeletrônico (XPS) geral do catalisador MgCa24.

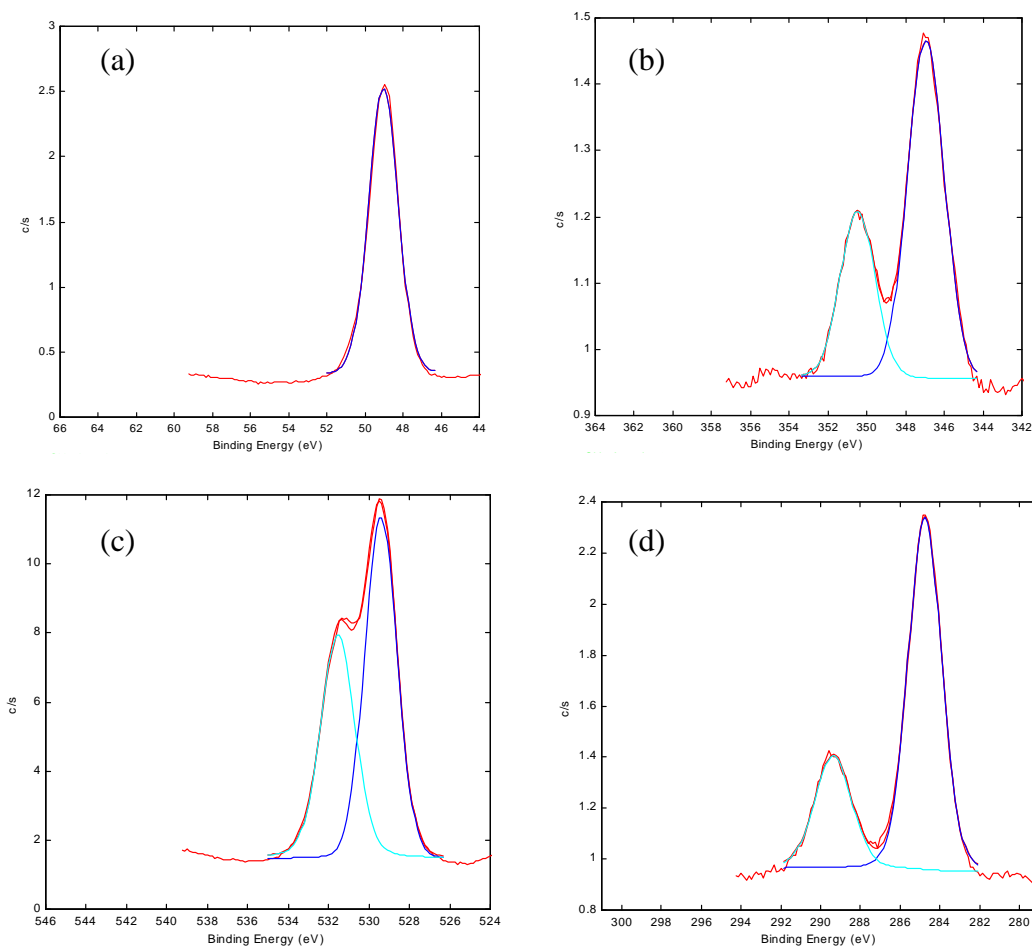


Figura A28: Regiões do catalisadorMgCa24 monitoradas por XPS, (a) Mg2p; (b) Ca2p; (c) O1s e (d) C1s.

MgO

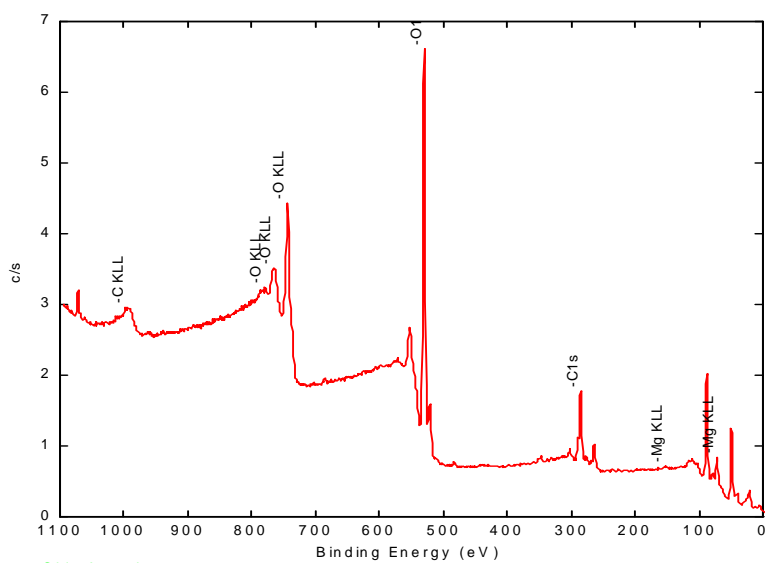


Figura A29: Espectro fotoeletrônico (XPS) geral do catalisador MgO.

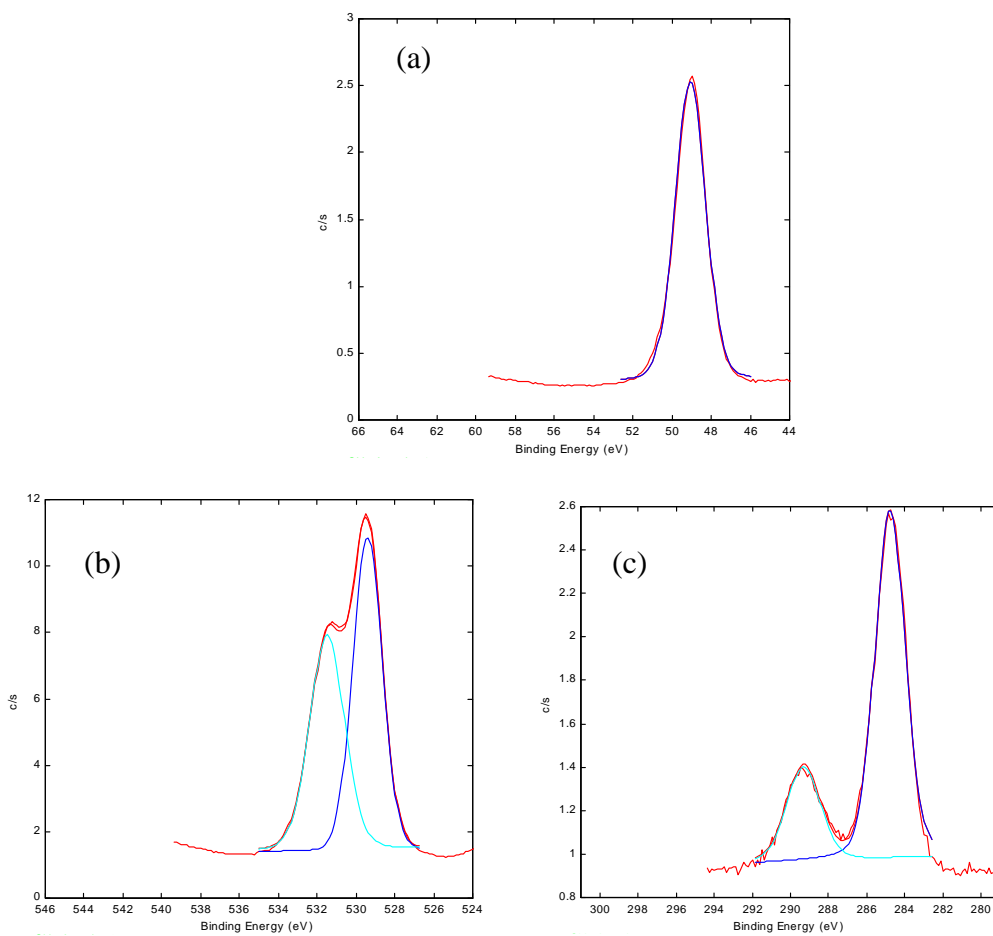


Figura A30: Regiões do catalisador MgCa24 monitoradas por XPS, (a) Mg2p; (b) O1s; e (c) C1s.

MgAl3

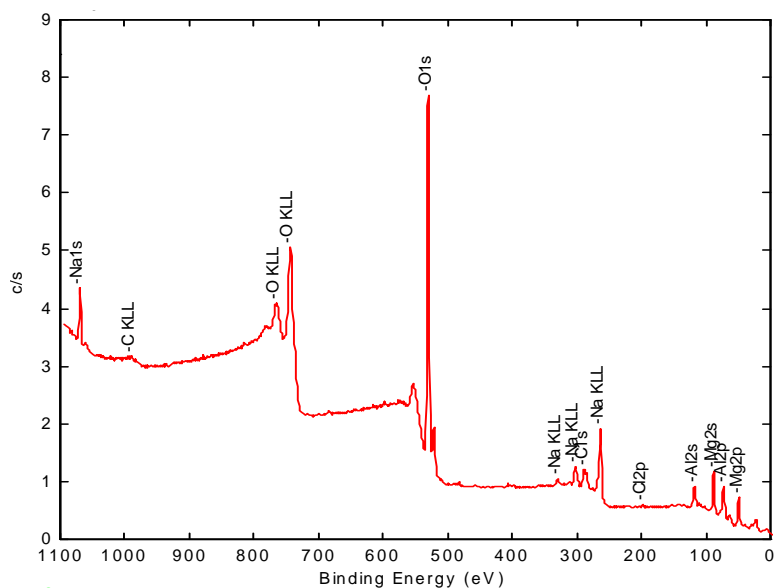


Figura A31: Espectro fotoeletrônico (XPS) geral do catalisador MgAl3.

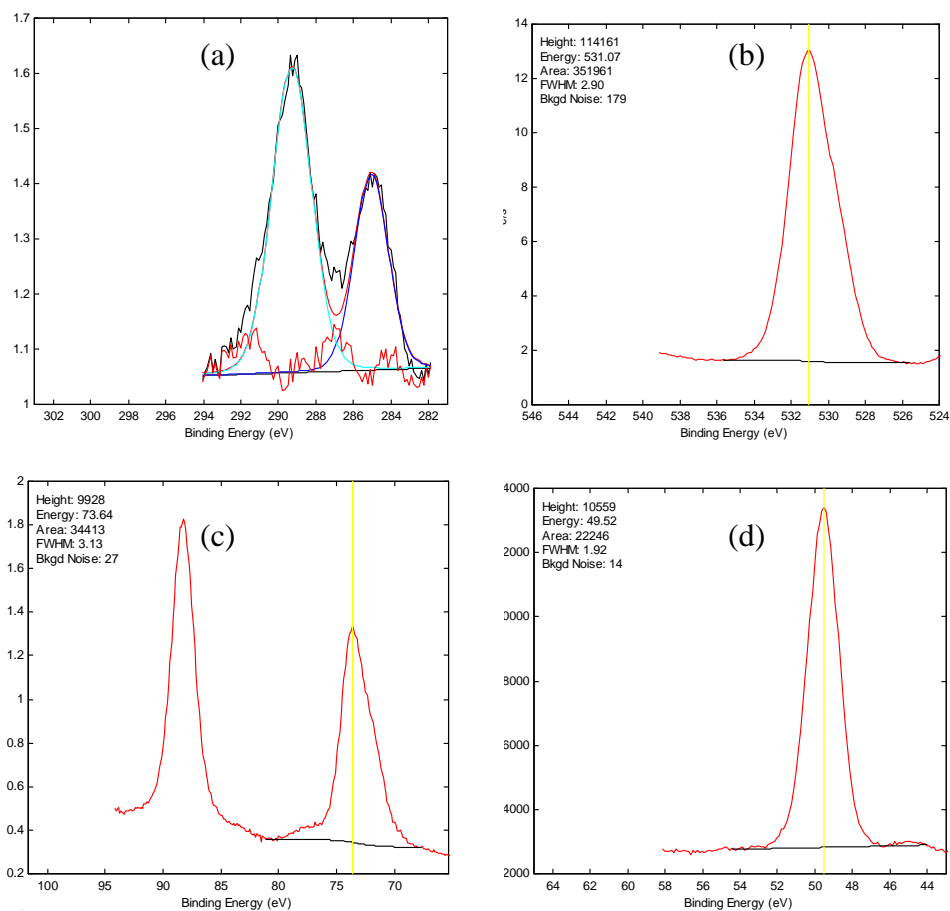


Figura A32: Regiões do catalisador MgAl3 monitoradas por XPS, (a) C1s; (b) O1s; (c) Al2p e (d) Mg2p.

MgAl6

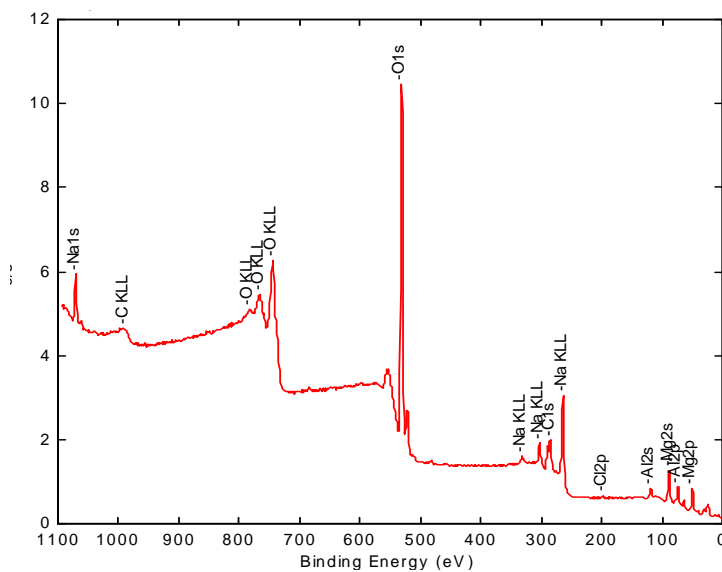


Figura A33: Espectro fotoeletrônico (XPS) geral do catalisador MgAl6.

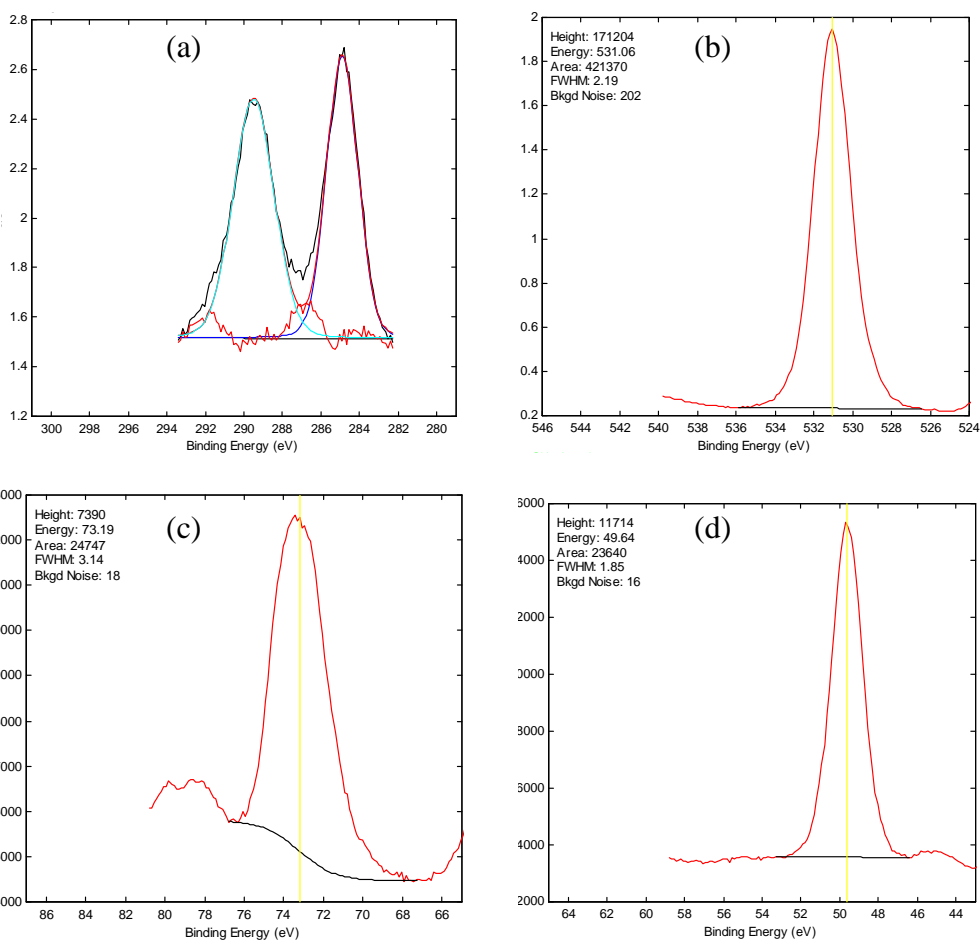


Figura A34: Regiões do catalisador MgAl3 monitoradas por XPS, (a) C1s; (b) O1s; (c) Al2p e (d) Mg2p.

MgAl9

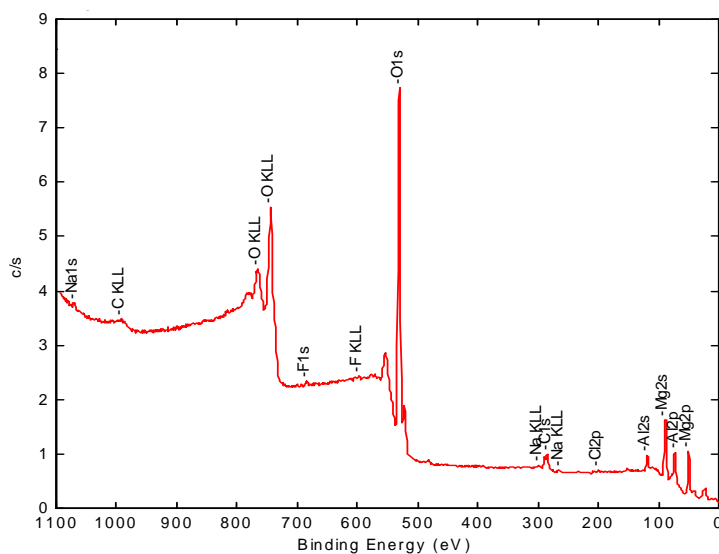


Figura A35: Espectro fotoeletrônico (XPS) geral do catalisador MgAl9.

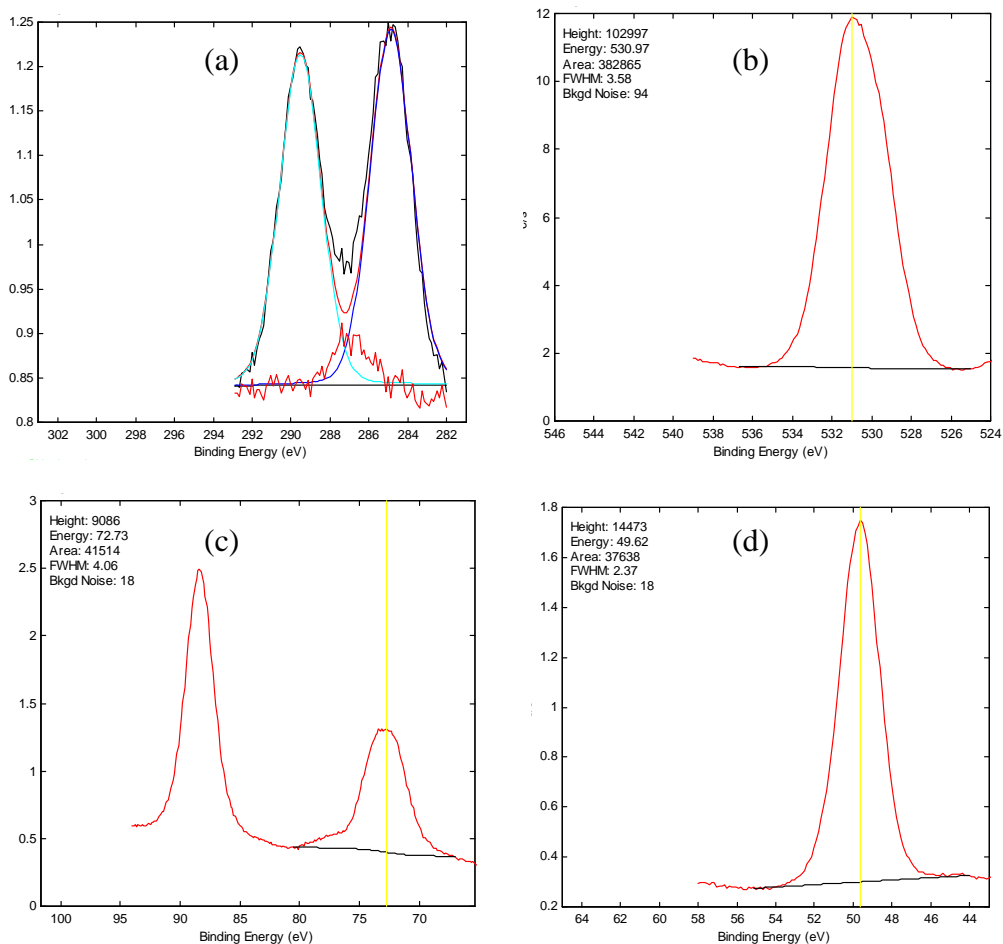


Figura A36: Regiões do catalisador MgAl3 monitoradas por XPS, (a) C1s; (b) O1s; (c) Al2p e (d) Mg2p.

HTcom

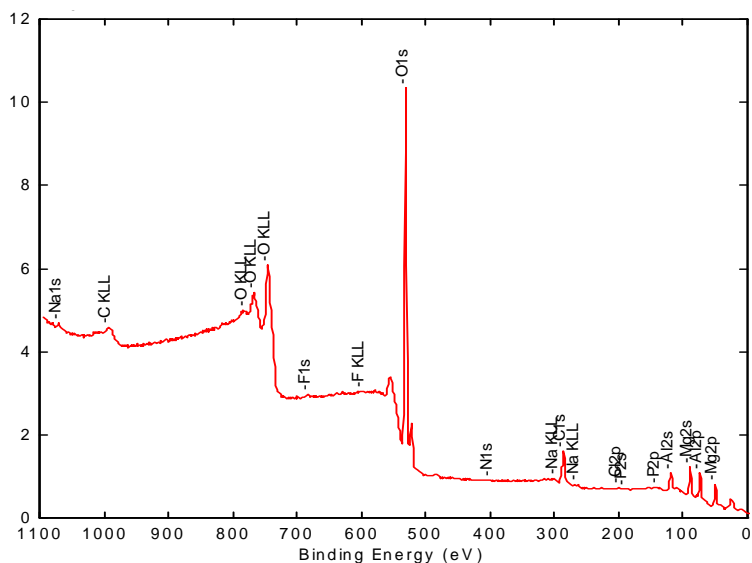


Figura A37: Espectro fotoeletrônico (XPS) geral do catalisador HTcom.

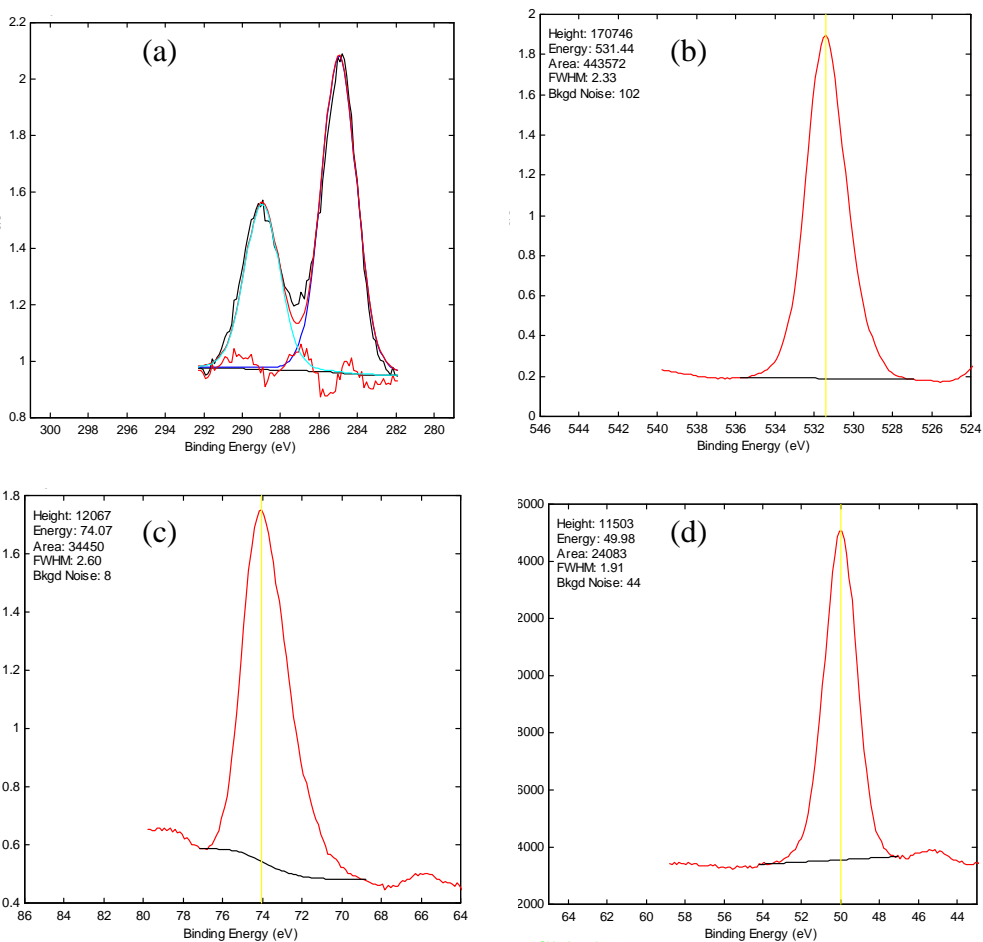


Figura A38: Regiões do catalisador HTcom monitoradas por XPS, (a) C1s; (b) O1s; (c) Al2p e (d) Mg2p

ESTUDOS COM OUTROS CATALISADORES

Com o intuito de avaliar mais possibilidades de catalisadores a serem aplicados à reação de transesterificação para a produção de biodiesel, foi feito um estudo impregnando-se o suporte sintetizado nesta pesquisa (SBA-15) com óxido de magnésio em diferentes proporções (4-20%). Em todos os casos não foi observada conversão da reação de transesterificação com butirato de Etila.

Foram realizados ainda estudos com amostra de sílica comercial. Neste estudo foi feita impregnações com óxido de cálcio equivalentes aos catalisadores mesoporosos aqui avaliados. Como resultado verificou-se que os catalisadores não apresentaram uma boa conversão na reação de transesterificação (figura A39).

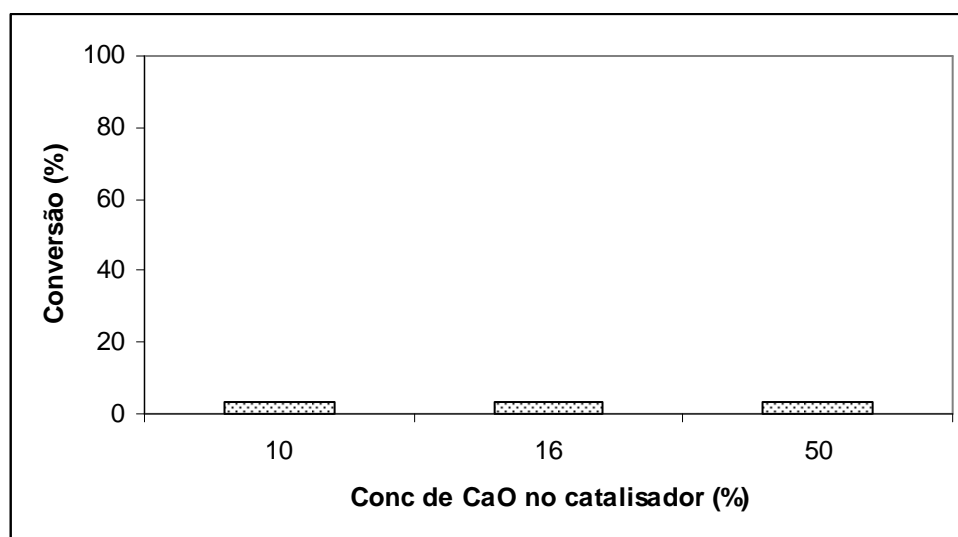


Figura A39: Conversão da reação de transesterificação do butirato de etila com metanol dos catalisadores $\text{SiO}_2\text{-10CaO}$; $\text{SiO}_2\text{-16CaO}$; $\text{SiO}_2\text{-50CaO}$.

PUBLICAÇÕES:

Albuquerque, M.C.G.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante JR, C.L.; Santamaria-Gonzalez, J.; Merida-Robles, J. M.; Moreno-Tost, R.; Rodriguez-Castellon, E.; Jimenez-Lopez, A.; Maireles-Torres, P.. Transesterification of Ethyl Butyrate with Methanol using MgO/CaO. *J Mol Cat A*, 2008, submitted.

Albuquerque, M.C.G.; Machado, Y.L.; Firmiano, L.R.; Parente Jr, E.J.S.; Torres, A.E.B.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante Jr, C.L.. Properties of Biodiesel Oils Formulated Using Different Biomass Sources and their Blends. *Renewable Energy*, 2008, submitted.

Albuquerque, M.C.G.; Merida-Robles, J. M.; Santamaria-Gonzalez, J.; Moreno-Tost, R.; Rodriguez-Castellon, E.; Jimenez-Lopez, A.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante JR, C.L.; Maireles-Torres, P.. Basic Properties of Mixed MgM (M =Al and Ca) Oxides and their Application in Transesterification Processes. *Applied Catalysis A: General*, 2008, accept.

Albuquerque, M.C.G.; Jimenez-Urbistondo, I.; Santamaria-Gonzalez, J.; Merida-Robles, J. M.; Moreno-Tost, R.; Rodriguez-Castellon, E.; Jimenez-Lopez, A.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante JR, C.L.; Maireles-Torres, P.. CaO Supported on Mesoporous Silicas as Basic Catalysts for Transesterification Reactions. *Applied Catalysis. A, General*, v. 334, p. 35-43, 2008.

Mônica C. G. Albuquerque, Diana C. S. Azevedo, Célio L. Cavalcante Jr., Inmaculada Jiménez Urbistondo, José Santamaría Gonzalez, Josefa M. Mérida Robles, Enrique Rodríguez Castellon, Antonio Jiménez Lopez and Pedro Maireles Torres, "Biodiesel Production by Heterogeneous Catalysis in the Presence of CaO Supported on Mesoporous Silica", in "Nanoporous Materials" (A. Sayari and M. Jaroniec, eds), World Scientific Publ. Co., Singapore, 2008, pp. 577-588.

Albuquerque, Monica Castelo Guimaraes; Jimenez-Urbistondo, I.; Maireles-Torres, P.; Santamaria-Gonzalez, J.; Merida-Robles, J. M.; Rodriguez-Castellon, E.; Jimenez-Lopez, A.; Azevedo, Diana C S; Cavalcante Jr, C. L. Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalisadores Mesoporosos Básicos do Tipo SBA-15/CaO para Produção

de Biodiesel. In: 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007, Porto de Galinhas. Anais 14º CBCat, 2007.

Albuquerque, M C G; Maireles-Torres, P.; Santamaria-Gonzalez, J.; Merida-Robles, J.; Rodriguez-Castellon, E.; Jimenez-Lopez, A.; Azevedo, D. C. S.; Cavalcante Jr, C. L.. Óxidos de Cálcio/Magnésio como Catalizadores Básicos para Reacciones de Transesterificación. In: IV Congreso de Catálisis del Mercosur, 2007, La Plata, Argentina. Anais del Mercocat, 2007. v. ID 165. p. 1-6.

Albuquerque, M.C.G ; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante Jr, C.L.; Santamaria-Gonzalez J.; Merida-Robles, J.. Propiedades Basicas de Oxidos Mistos y sus aplicaciones en reacciones de transesterificacion. In: SECAT 2007, 2007, Bilbao. Catalisis y Procesos Cataliticos - Libro de Actas. Bilbao, Espanha: Servicio Editorial de la Universidad del Pais Vasco, 2007. p. 281-282.

Sousa, L.L.; Lucena, I.L.; Sousa, J.R.; Belo, L.F.; Albuquerque, M.C.G.; Parente Jr, E.J.S.; Torres, A.E.B.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante Jr, C.L.. Adsorption Processes applied to Biodiesel Production from Castor Oil. In: World Renewable Energy Congress IX, 2006, Florença, Itália. Full Proceedings, 6 pp. London : Elsevier, 2006. v. BM110.

Machado, Y.L.; Albuquerque, M.C.G.; Firmiano, L.R.; Parente Jr, E.J.S.; Torres, A.E.B.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante Jr, C.L.. Biodiesel Blends Using Different Biomass Sources. In: World Renewable Energy Congress IX, 2006, Florença, Italia. Full Proceedings, 4 pp. London : Elsevier, 2006. v. InvBM5.

Machado, Y.L.; Albuquerque, M.C.G.; Parente Jr, E.J.S.; T, A.E.B.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante Jr, C.L.. Physical-Chemical properties of blends of mineral diesel with biodiesel produced from different vegetable oils. In: Rio Oil & Gas 2006 Expo and Conference, 2006, Rio de Janeiro. Proceedings Rio Oil and Gas. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2006. v. IBP. p. 1.