



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS**

Alexsandra Rodrigues do Nascimento

**ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLÉICO SOBRE CATALISADORES
MESOPOROSOS TIPO SO_4^{2-} /MCM-41 VISANDO A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Fevereiro - 2009

São Cristóvão – Sergipe

Brasil



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLÉICO SOBRE
CATALISADORES MESOPOROSOS TIPO SO_4^{-2} /MCM-41
VISANDO A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de Sergipe,
como parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química.

Autor: Alexsandra Rodrigues do Nascimento

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza

Fevereiro - 2009
São Cristóvão – Sergipe
Brasil

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

N244e Nascimento, Alexsandra Rodrigues do
Esterificação de ácido oléico sobre catalisadores mesoporosos
tipo SO_4^{2-} /MCM-41 visando a produção de biodiesel / Alexsandra
Rodrigues do Nascimento. – São Cristóvão, 2009.
97 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-
Graduação em Química, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e
Pesquisa, Universidade Federal de Sergipe, 2009.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza

1. Engenharia química. 2. Esterificação. 3. Óleos vegetais como
combustível 4. Catalisadores. I. Título.

CDU 665.75

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai Deus, agradeço por todos os momentos que passei em minha vida, pelos erros e acertos cometidos nessa trajetória e por guiar meus passos na estrada da vida.

À minha mãe, pela dedicação e esforço em ser pai e mãe ao mesmo tempo. Obrigada por tudo. À minha irmãzinha Carla (chuchu) pelo carinho e atenção. Mesmo distante, está sempre presente. Você é especial em minha vida.

Aos meus primos, tios e avó por fazerem parte da minha história.

A Andréa, Inaura, Marcela, Claudia, Alexandre, Wolney, Afram, Enaldo e Adriano, obrigada pela companhia de vocês e pelas horas de estudo extra aos sábados, domingos e feriados. Foi uma honra fazer parte da primeira turma de mestrado em Engenharia Química.

A Gicélia, por interromper sua pesquisa para me auxiliar nos experimentos, obrigada por tudo. A Consuelo e Murilo pela boa receptividade no Laboratório de Síntese de Catalisadores do Departamento de Química da UFS.

Ao prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza pela orientação e dedicação para a realização deste trabalho. Obrigada por sua paciência e orientação.

À prof^a Dr^a. Anne Michelle G. Pedrosa de Souza, pelas orientações ao longo deste trabalho. Obrigada por sua atenção.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química que contribuíram para minha formação, em especial à prof^a. Gisélia, pelo incentivo que me deu para prosseguir com os estudos e iniciar o mestrado.

A sr^a Maria Bernadete, pela atenção e auxílio que me concedeu.

Aos Laboratórios de Catálise da Universidade Federal de Sergipe e da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pela realização de parte dos experimentos do presente trabalho.

Ao Laboratório de Síntese de Catalisadores do Departamento de Química da UFS, por permitir o espaço para a realização de síntese do catalisador e das reações de esterificação. Ao Laboratório de Tecnologia Cerâmica do Departamento de Química da UFS, pela utilização do equipamento de Espectroscopia no infravermelho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes),
pela bolsa de estudos.

E a todos que, direta e indiretamente, fizeram parte da minha formação
acadêmica.

O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje, mas tais óleos podem se tornar, ao longo do tempo, tão importantes quanto o petróleo e o carvão de hoje.

Rudolf Diesel (1912)

RESUMO

As mudanças climáticas, induzidas em grande parte pelo uso de combustíveis fósseis e a preocupação com o desenvolvimento sustentável, tem tornado as fontes renováveis de energia extremamente importantes. Nos dias atuais, fontes renováveis de energia podem ser obtidas, dentre vários processos disponíveis, a partir de reações de transesterificação, esterificação ou pirólise. A reação de esterificação pode ser conduzida tanto com catalisadores homogêneos quanto heterogêneos, sendo eles ácidos ou básicos. O emprego da catálise ácida heterogênea é preferível quando se pretende reduzir significativamente o número de etapas de purificação dos produtos, bem como a possibilidade de reuso do catalisador. Neste contexto, pesquisas têm sido desenvolvidas utilizando catalisadores heterogêneos com o objetivo de estudar a obtenção de biocombustíveis. Este trabalho teve como finalidade desenvolver catalisadores mesoporosos sulfatados para a aplicação na produção de biodiesel via catálise ácida. A amostra de MCM-41 foi sintetizada pelo método hidrotérmico e foi submetida à sulfatação, de modo a se obter catalisadores ácidos com diferentes teores de sulfato no MCM-41. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho. A atividade catalítica dos materiais foi medida em reator de batelada, através da reação modelo de esterificação etílica de ácido oléico. Através dos resultados de difração de raios-X, foi observado que o MCM-41 foi obtido com sucesso, pois apresentou os picos característicos da estrutura mesoporosa. As análises de espectroscopia na região do infravermelho mostraram também que o método de calcinação foi promissor na eliminação do direcionador orgânico, tendo sido também observadas as principais bandas vibracionais referentes ao sulfato, ligado na estrutura do MCM-41. Os resultados obtidos em relação à atividade catalítica na reação de esterificação foram promissores, visto que todas as amostras obtidas apresentaram atividade catalítica para a reação de esterificação, a várias temperaturas. Foram observados níveis de conversão do MCM-41 sulfatados, próximos aos dos catalisadores de referência, à base de zircônia e nióbia sulfatados.

Palavras-chaves: Esterificação; Ácido oléico; Sulfato; MCM-41.

ABSTRACT

Climatic changes, largely induced by the use of fossil fuels and the concern with the sustainable development, has become renewable sources of energy extremely important. Nowadays, renewable sources of energy can be obtained, among several available processes, starting from transesterification, esterification and pyrolysis reaction. The esterification reaction can be carried out with homogeneous and heterogeneous catalysts, being them acids or basic. The use of heterogeneous acid catalysis it is preferable when intend to reduce significantly the number separation and purifications stages the products, as well as, the possibility of reuse of the catalyst. In this context, researches have been developed using heterogeneous catalysts with the aim to study the biofuels obtaining. The aim of this work was to develop sulphated mesoporous catalysts and its application in the biofuels production. The sample of MCM-41 was synthesized by the hydrothermal method, and its sample was submitted to sulphatation aiming obtain acid catalysts with different sulphate concentrations. The catalysts were characterized by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The catalytic activity of the materials was evaluated in a batch reactor through the model reaction of oleic acid esterification. Through the X-ray diffraction results was observed that MCM-41 was obtained with success, because it presented the characteristic peaks of the mesoporous structure mesoporous. Infrared spectroscopy showed that calcination method carried out successfully with the elimination of the organic template, and, they were observed the main vibrational bands regarding the sulphate linked on the MCM-41 structure. The results obtained from the catalytic activity, in the esterification reactions were promising, because all the catalysts samples presented catalytic activity for the reaction at several temperatures. Levels of conversion of the sulphated MCM-41 were observed near to the of the reference catalysts, the sulphated zirconia and niobia.

Keywords: esterification; oleic acid; sulphate; MCM-41

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Redução das emissões do biodiesel comparadas às do diesel	22
Tabela 3.2 - Parâmetros gerais que compõem a especificação para o biodiesel	23
Tabela 3.3 - Propriedades do biodiesel e do óleo diesel.....	25
Tabela 3.4 - Oleaginosas potenciais por região	27
Tabela 3.5 - Composição em ácidos graxos de diversos óleos vegetais.....	28
Tabela 3.6 - Vantagens e desvantagens da rota metílica	29
Tabela 3.7 - Vantagens e desvantagens da rota etílica (etanol anidro).....	30
Tabela 3.8 - Principais tipos de catalisadores heterogêneos e suas aplicações	32
Tabela 3.9 - Temperaturas de craqueamento e rendimento por faixa de temperatura de corte na destilação da mistura de hidrocarbonetos obtidos durante o craqueamento de alguns óleos	45
Tabela 4.1 - Reagentes precursores utilizados para a síntese do MCM-41	49
Tabela 5.1-Dados relativos as frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para os espectros de infravermelho do MCM-41 calcinado, não calcinado e sulfatado	61
Tabela 5.2-Dados de conversão em função da temperatura de reação e concentração da solução de sulfatação	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Comparação entre os diferentes diâmetros de poros dos tipos de catalisadores heterogêneos micro e mesoporosos e visualização dos poros.....	36
Figura 3.2. Materiais mesoporosos.....	37
Figura 3.3. Possíveis mecanismos de formação do MCM-41. (1) Pela fase cristalina líquida inicializada e (2) pelo ânion silicato inicializado	37
Figura 3.4. Esquema representativo da estrutura hexagonal do MCM-41	46
Figura 4.1. Preparo da solução 1 para a síntese do MCM-41.....	50
Figura 4.2. Preparo da solução 2 para a síntese do MCM-41. Onde: a) Início da agitação e b) No final da agitação com a completa solubilização	50
Figura 4.3. Autoclave de teflon e aço utilizada na síntese do MCM-41	51
Figura 4.4. Estufa utilizada durante todo o processo de síntese do MCM-41.....	51
Figura 4.5. Sistema utilizado para a filtragem e lavagem do MCM-41	52
Figura 4.6. a) MCM-41 retirado da autoclave; b) durante lavagem com água destilada e c) após secagem	52
Figura 4.7. Mufla utilizada na etapa de calcinação do MCM-41	53
Figura 4.8. Amostras de MCM-41 após a calcinação	53
Figura 4.9. Principais etapas para preparação dos catalisadores mesoporosos sulfatados	54
Figura 4.10. MCM-41 sulfatado e seco em estufa.....	55
Figura 4.11. Sistema para realização das reações de esterificação.....	57
Figura 5.1. Difratoograma de raios-X da amostra MCM-41 na forma calcinada, onde k é igual a 10^3	58

Figura 5.2. Espectro de infravermelho do MCM-41 calcinado e não calcinado	60
Figura 5.3. Espectro de infravermelho do MCM-41 tratado com diferentes concentrações de sulfato	60
Figura 5.4. Esquema proposto para a impregnação do íon sulfato sobre a superfície do MCM-41, mostrando possíveis sítios ácidos de Bronsted (BA) e Sítios ácidos de Lewis (LA).....	62
Figura 5.5. Estrutura do ácido oléico.....	63
Figura 5.6. Produtos da reação de esterificação a 30°C e 1 hora de reação. Onde: a) usando MCM-41 calcinado, b) MCM-41 sulfatado com solução 0,2 M, c) MCM-41 sulfatado com solução 0,4 M, d) MCM-41 sulfatado com solução 0,6 M e e) MCM-41 sulfatado com solução 0,8M	64
Figura 5.7. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando catalisador MCM-41	65
Figura 5.8. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,2M.....	66
Figura 5.9. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,4M.....	67
Figura 5.10. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,6M.....	68
Figura 5.11. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,8M.....	68
Figura 5.12. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 45°C, utilizando catalisador MCM-41	69
Figura 5.13. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 45°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,2M.....	70

Figura 5.14. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 45°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,4M	71
Figura 5.15. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 45°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,6M.....	72
Figura 5.16. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 45°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,8M.....	72
Figura 5.17 - Gráfico comparativo das conversões de ácido oléico obtidas nas reações utilizando o catalisador sem sulfato e sulfatado com solução de concentração 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8M, a 45°C.....	73
Figura 5.18. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 60°C, utilizando catalisador MCM-41.....	74
Figura 5.19. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 60°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,2M.....	75
Figura 5.20. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 60°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,4M.....	76
Figura 5.21. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 60°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,6M.....	76
Figura 5.22. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 60°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,8M.....	77
Figura 5.23. Conversão do ácido oléico em função da temperatura de reação e concentração da solução de sulfatação.....	79
Figura 5.24. Curva de nível mostrando a conversão do ácido oléico em função da temperatura de reação e concentração da solução de sulfatação.....	79
Figura 5.25. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando catalisador ZrO_2	81

Figura 5.26. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando catalisador ZrO_2 sulfatada com solução de concentração 0,2M.....	82
Figura 5.27. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando catalisador ZrO_2 sulfatada com solução de concentração 0,4M.....	82
Figura 5.28. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando catalisador ZrO_2 sulfatada com solução de concentração 0,6M.....	83
Figura 5.29. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando catalisador ZrO_2 sulfatada com solução de concentração 0,8M.....	83
Figura 5.30 - Gráfico comparativo das conversões de ácido oléico obtidas nas reações utilizando ZrO_2 sem sulfato e sulfatado com solução de concentração 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8M, a 30°C.....	84
Figura 5.31. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico a 30°C utilizando catalisador Nb_2O_5	85
Figura 5.32. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico a 30°C utilizando catalisador Nb_2O_5 sulfatado com solução de concentração 0,2M.....	86
Figura 5.33. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico a 30°C utilizando catalisador Nb_2O_5 sulfatado com solução de concentração 0,4M.....	87
Figura 5.34. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico a 30°C utilizando catalisador Nb_2O_5 sulfatado com solução de concentração 0,6M.....	88
Figura 5.35. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico a 30°C utilizando catalisador Nb_2O_5 sulfatado com solução de concentração 0,8M.....	88
Figura 5.36. Gráfico comparativo das conversões de ácido oléico sobre diferentes catalisadores após 10 min.....	89

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS	17
2.1. OBJETIVO GERAL	17
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICO.....	17
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	18
3.1. BIODIESEL E O CENÁRIO ENERGÉTICO MUNDIAL	18
3.2. VANTAGENS NA UTILIZAÇÃO DO BIODIESEL.....	22
3.3. ESPECIFICAÇÕES PARA O BIODIESEL	24
3.4. MATÉRIAS PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	27
3.4.1. Óleos vegetais, residuais e gorduras animais	27
3.4.2. Alcoois	29
3.5. CATALISADORES PRA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	31
3.5.1.Catalisadores a base de Nb₂O₅ e ZrO₂.....	34
3.5.2.Catalisadores mesoporosos tipo MCM-41.....	36
3.6. ROTAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL	41
3.6.1. Esterificação	41
3.6.2. Transesterificação.....	43
3.6.3. Pirólise	44
3.7. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES MESOPOROSOS	46
3.7.1. Difração de raios-X.....	46
3.7.2. Espectroscopia no infravermelho	48
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	50
4.1. SÍNTESE HIDROTÉRMICA DO MCM-41.....	50
4.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES MCM-41 NA FORMA SULFATADA	55
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO MCM-41	57
4.3.1. Difração de raios-X.....	57
4.3.2. Espectroscopia no infravermelho	57
4.4. REAÇÕES MODELO DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÁCIDO OLÉICO.....	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO MCM-41	59
5.1.1. Caracterização via DRX.....	59
5.1.2. Caracterização via espectroscopia na região do infravermelho.....	59
5.2. TESTES CATALÍTICOS DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÁCIDO OLÉICO.....	63
5.2.1. Reações utilizando MCM-41 sulfatado.....	65
5.2.2. Reações utilizando ZrO₂ e sulfatada	81
5.2.3. Reações utilizando Nb₂O₅ sulfatado.....	86

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
6.1. CONCLUSÕES	91
6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

1.0. INTRODUÇÃO

O uso de combustíveis derivados do petróleo causa um grande impacto na qualidade do meio ambiente, com a poluição do ar, as mudanças climáticas, os derramamentos de óleo e a geração de resíduos tóxicos.

A utilização de biodiesel como combustível tem se apresentado como uma alternativa promissora no mundo inteiro, por ser menos agressivo ao meio ambiente com a redução dos níveis de poluição ambiental e como fonte de energia renovável em substituição ao óleo diesel.

Em 1900, Rudolf Diesel apresentou, em uma feira de Paris, o primeiro motor que funcionava com um biodiesel obtido a partir do óleo de amendoim, e que depois seria utilizado com o diesel de petróleo.

O biodiesel pode ser feito com qualquer óleo vegetal novo ou usado (obtido em frituras, por exemplo) ou através de gorduras animais. Por isso é considerado um combustível ecológico, de fontes renováveis.

A utilização do biodiesel e do álcool foi indicada pelo Protocolo de Kyoto como uma das maneiras mais eficazes de diminuir a poluição da atmosfera pelo gás carbônico, enxofre, metano e outros gases. O material particulado da queima do diesel concentra componentes aromáticos, policondensados, benzopireno e outros semelhantes que são cancerígenos. O biodiesel é definido como um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto.

Por se tratar de uma fonte de energia renovável, limpa, originada na agricultura, o biodiesel possui um grande apelo social na geração de emprego e renda para os setores da sua cadeia produtiva, como também benefícios com a redução da dependência de importações de combustíveis fósseis, especialmente para os setores estratégicos.

O governo brasileiro, em associação a outros agentes privados interessados, tem promovido estudos de viabilização econômica, visando analisar a possibilidade de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira. Pela sua imensa extensão territorial e as favoráveis condições climáticas, o Brasil é um país com grande potencial para produção de biodiesel.

O biodiesel é um éster metílico ou etílico derivado de óleos vegetais ou gorduras animais. Podem-se destacar basicamente três rotas para produção de

biocombustíveis: transesterificação, esterificação e pirólise. Os catalisadores para produção de biocombustíveis podem ser heterogêneos, homogêneos e enzimáticos, sendo eles ácidos ou básicos.

A rota mais utilizada para produção de biodiesel é a da transesterificação através da catálise básica homogênea, com a geração de biodiesel e glicerol a partir de óleo vegetal e álcool. Sua vantagem está na cinética mais simples e na maior atividade catalítica. Por outro lado, apresenta a desvantagem de risco de contaminação do produto pelo catalisador, a impossibilidade de sua reutilização e a separação do glicerol que é uma etapa de custo e tempo significativos. Por esses motivos, vem sendo estudado o uso de catalisadores heterogêneos.

No processo catalítico heterogêneo, o catalisador pode ser facilmente recuperado e reutilizado na reação, o que não ocorre na metodologia de catálise homogênea.

Para a obtenção do biodiesel, catalisadores heterogêneos mesoporosos, como o MCM-41, com propriedades ácidas, vêm sendo estudados por diversos pesquisadores e empregados com sucesso em reações envolvendo moléculas de alto peso molecular. Por possuir poros maiores em relação aos outros catalisadores, o MCM-41 é compatível com a estrutura do ácido graxo, proporcionando uma área maior de contato e um aumento na efetividade da reação.

O presente trabalho visa desenvolver novas rotas para a produção de biocombustíveis utilizando catalisadores heterogêneos mesoporosos, através de reações de esterificação etílica de ácido oléico (molécula sonda) sobre catalisadores mesoporosos tipo MCM-41. Na sua forma original, o catalisador MCM-41 apresenta tipicamente baixa acidez superficial. Esta acidez é necessária para catalisar as reações de esterificação. Assim, torna-se importante um processo para acidificar as superfícies do material. Neste trabalho, foi utilizado o processo de sulfatação por se tratar de um processo relativamente barato e simples.

2.0. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é avaliar o potencial de catalisadores mesoporosos tipo MCM-41 na forma sulfatada, em reações de esterificação de ácido oléico, visando à produção de biocombustíveis.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- Pesquisa bibliográfica acerca do tema proposto;
- Preparação do suporte mesoporoso tipo MCM-41;
- Impregnação do suporte mesoporoso MCM-41 com soluções de ácido sulfúrico em diferentes concentrações, visando depositar espécies SO_4^{2-} sobre a superfície;
- Caracterização dos catalisadores via difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho;
- Realizar reações de esterificação etílica de ácido oléico sobre os catalisadores mesoporosos tipo MCM-41 na forma calcinada e sulfatada;
- Realizar reações de esterificação etílica de ácido oléico sobre os catalisadores tipo ZrO_2 e Nb_2O_5 na forma calcinada e sulfatada;
- Estudar a influência de alguns parâmetros operacionais como tempo, temperatura e concentração da solução de sulfatação na atividade catalítica das reações.

3.0. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. BIODIESEL E O CENÁRIO ENERGÉTICO MUNDIAL

Grande parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Entretanto, essas fontes são limitadas, tornando-se necessária a busca por fontes alternativas de energia. Aliado a essa necessidade está o aquecimento global, causado por emissões de gases do efeito estufa provocadas, em grande parte, pelas emissões de CO₂ provenientes da produção de energia a partir de combustíveis fósseis. O uso sustentável de energia renovável tem um grande potencial para reduzir o aquecimento global (Camargos, 2005 e Ferrari et al., 2005). Países como o Brasil, que têm ampla vantagem territorial e climática, têm-se destacado desde a década de 70 com a utilização de biomassa como fonte de combustíveis. Como exemplo, tem-se a cana de açúcar, que hoje já aparece como a segunda maior contribuição na matriz energética nacional, perdendo apenas para o petróleo. Outras fontes de biomassa bastante promissoras são as sementes oleaginosas, que geram os óleos vegetais.

Os óleos vegetais aparecem então como uma alternativa para substituição ao óleo diesel em motores de ignição, produzindo resultados satisfatórios no próprio motor diesel (Ferrari et al., 2005). Apesar de ser energeticamente viável, o uso direto de óleos vegetais traz alguns problemas. Devido à sua alta viscosidade (aproximadamente 11 a 17 vezes maior que a do óleo diesel) e baixa volatilidade, apresentam combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção e comprometimento da durabilidade do motor (Garcia, 2006). Os motores a diesel são fabricados de acordo com rígidas especificações para uso do óleo diesel de petróleo. Os motores são sensíveis às gomas que se formam durante a combustão do óleo vegetal e que se depositam nas paredes do motor. Para resolver esse problema, reações são utilizadas para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais e produzir ésteres, denominados biodiesel, com propriedades físicas similares ao óleo diesel de petróleo (Holanda, 2004).

O biodiesel é definido como um mono-álquil éster de ácidos graxos derivados de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais (Ferrari et al., 2005). Pode ser considerado um importante produto para a exportação e para a independência energética nacional, associada à geração de emprego e renda para os setores da cadeia produtiva do biodiesel.

As primeiras experiências com óleos vegetais em motor diesel surgiram em 1900, pelo engenheiro francês Rudolf Christian Carl Diesel que testou o funcionamento de sua invenção (o motor a diesel) utilizando diversos produtos de origem vegetal: óleo de rícino, óleo de coco, óleo de semente de algodão e óleo de amendoim (Holanda, 2004). A primeira patente de biodiesel feito com óleo de amendoim e metanol foi depositada no Japão na década de 1940, seguida de outras três patentes americanas na década de 1950 (Ambientebrasil, 2002).

No entanto, a descoberta de grandes reservas de petróleo ocasionou, devido a fatores econômicos, a substituição do uso dos óleos vegetais como combustível por óleo diesel derivado do petróleo. Após a crise energética em 1973 e com a elevação dos preços do petróleo, as pesquisas relacionadas ao uso dos óleos vegetais como combustíveis foram retomadas (Jetbio, 2007).

Para superar as crises do petróleo o governo brasileiro criou o programa do álcool (Proalcool), com o objetivo de garantir o suprimento de combustível para o País, substituir a gasolina por um combustível renovável e desenvolver a indústria da cana-de-açúcar (Holanda, 2004). Ainda segundo Holanda (2004), os carros movidos a álcool representavam mais de 90% do total das vendas entre 1983 e 1988. Porém, quando os preços do petróleo começaram a cair a partir da década de 80, o governo reduziu os subsídios, provocando o declínio da produção.

O Conselho Nacional de Energia instituiu, em 1980, o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Proóleo). Seus objetivos eram substituir óleo diesel por óleos vegetais em mistura de até 30% em volume, incentivar a pesquisa tecnológica para a produção de óleos vegetais em diferentes regiões do país e buscar a total substituição do óleo diesel por óleos vegetais. No entanto, a viabilidade econômica era questionável e, com a queda dos preços do petróleo, este programa foi deixado de lado (Revista Biodieselbr, www.Biodieselbr.com). No mesmo ano, a Secretaria de Tecnologia Industrial do Ministério da Indústria e Comércio (STI/MIC), desenvolveu o Programa Nacional

de Alternativas Energéticas Renováveis de Origem Vegetal, que continha algumas linhas de ação relacionadas aos óleos vegetais combustíveis, levando à criação do Programa OVEG, voltado para a comprovação técnica do uso dos óleos vegetais em motores diesel, através do desenvolvimento de testes com ésteres metílicos e etílicos puros e em misturas, utilizando óleo de soja, por sua maior disponibilidade. Participavam deste programa institutos de pesquisa, órgãos técnicos do Governo Federal, fabricantes de motores, fabricantes de óleos vegetais e empresas de transportes (Revista Biodieselbr, <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/oleos-vegetais-biodiesel-brasil.htm>).

Muitas universidades brasileiras passaram a estudar a produção de combustíveis de origem vegetal substitutivos do diesel. As experiências para a produção de biodiesel através da transesterificação foram iniciadas no Brasil em 1979, na Universidade Federal do Ceará, com o intuito de desenvolver as propostas apresentadas pelo Professor Melvin Calvin (Prêmio Nobel de Química) no Seminário Internacional de Biomassa, em Fortaleza, no ano de 1978 (Plá, 2003). Em 2004, foi lançada na Escola Superior de Agricultura Luis de Queiroz (ESALQ), o Pólo Nacional de Biocombustíveis para Pesquisa e Desenvolvimento, no qual eram utilizadas diversas formas de biomassa (Juliato, 2006). Nos Estados Unidos foram desenvolvidas técnicas para a produção de biodiesel com características similares ao diesel, utilizando, além de etanol e óleo vegetal, óleo reutilizado de fritura de batata (Juliato, 2006).

De acordo com Holanda (2004), apesar de ter sido desenvolvido no Brasil, a Europa é o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel em grande escala, cujo processo de industrialização foi iniciado nos anos 90.

A União Européia produz anualmente mais de 1,35 milhões de toneladas de biodiesel, correspondendo a 90% da produção mundial de biodiesel. O governo garante incentivo fiscal aos produtores, além de promover leis específicas para o produto, visando melhoria das condições ambientais através da utilização de fontes de energia mais limpas (Revista Biodieselbr, <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>). A União Européia estipulou metas que prevêem que 12% das fontes de energia primária devem ser renováveis até 2010. O estímulo ao uso do etanol em substituição à gasolina em motores é mantido até hoje. O programa Gasohol, de 1998 dos Estados

Unidos, adotou incentivo para produção e utilização de 10 % de etanol proveniente de milho misturado à gasolina. No Brasil, o Proalcool, no início dos anos 1970, possibilitava o uso de 100 % de etanol em motores de combustão interna. Hoje, a gasolina vendida em postos de abastecimento é misturada com 25 % de etanol. As fontes renováveis respondem por 43,8 % da matriz energética brasileira, enquanto a média mundial é de 13,6 %, e nos países desenvolvidos, de 6 %. Entretanto, combustíveis de fontes renováveis para motores a diesel nunca estiveram disponíveis até o advento do biodiesel (Camargos, 2005).

A Alemanha estabeleceu um programa de produção do biodiesel a partir da canola, tornando-se o maior produtor e consumidor europeu desse combustível, com capacidade de 1 milhão de toneladas por ano. No modelo de produção na Alemanha, os agricultores plantam a canola para nitrogenar naturalmente os solos e dessa planta extraem óleo, que é a principal matéria-prima para a produção do biodiesel. Uma estratégia de comercialização adotada pelos alemães foi à disponibilização de dois bicos numa mesma bomba de combustível, sendo um para o óleo diesel de petróleo, e o outro, com selo verde, para o biodiesel. A França é atualmente o segundo maior produtor europeu de biodiesel, com capacidade de 460 mil toneladas por ano. Os ônibus urbanos consomem uma mistura com até 30% de biodiesel (Holanda, 2004). A associação de entidades francesas, conhecida como Partenaires Diester (Parceiros do Biodiesel), que integram grandes produtores e consumidores do combustível, tem por finalidade avaliar e difundir os efeitos positivos da mistura de biodiesel/diesel nos centros urbanos, especialmente nos transportes coletivos (Revista Biodieselbr, www.Biodieselbr.com). Na Malásia, foi implementado um programa para produção de biodiesel a partir do óleo de palma de dendê, cujo país é o maior produtor mundial desse óleo (Holanda, 2004). Nos Estados Unidos, estados como a Califórnia já têm uma legislação específica obrigando as empresas a substituir os combustíveis fósseis por outras fontes menos poluidoras, como álcool, biodiesel, até 2020. A Marinha americana tornou obrigatório o uso de 20% de biodiesel nos seus navios em águas americanas. Nos estados rurais do Meio-Oeste, já estão instaladas e funcionando milhares de micro-usinas de biodiesel para uso próprio dos fazendeiros ou de cooperativas agrícolas (NETMORGG, 2005). Vários outros países têm demonstrado interesse no biodiesel, seja para produzir, seja para comprar e consumir (Holanda, 2004).

As alterações climáticas tomaram maior dimensão, no contexto da Organização das Nações Unidas (ONU), com a adesão de 186 países que formularam a Convenção do Clima, uma proposta de ação para a estabilização da evolução das emissões dos gases geradores do efeito estufa. No Japão, na cidade de Kyoto, uma reunião promoveu a adesão dos países ao Protocolo de Kyoto, estabelecendo um compromisso de redução de emissões totais dos gases geradores do efeito estufa, com metas que variam de acordo com cada país. O Brasil é um forte atrativo de investimentos dentro do contexto do Protocolo de Kyoto, pela diversidade que oferece para a produção de biodiesel, geração de energia elétrica renovável, modificações de combustíveis nos meios de transportes e mudanças em processos produtivos industriais (Silva, 2007). Atualmente, o biodiesel vendido nos postos no Brasil possui 3% de biodiesel e 97% de diesel (B3). O aumento da mistura obrigatória de biodiesel no diesel de 2% para 3% visa também diminuir a importação de diesel. A redução das importações de diesel vai resultar numa economia de cerca de US\$ 410 milhões por ano, além de reduzir a dependência externa referente ao produto de 7% para 5% (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2008 (www.anp.gov.br/biocombustiveis/energia/biodiesel.asp)).

3.2. VANTAGENS NA UTILIZAÇÃO DO BIODIESEL

- O biodiesel oferece diversas vantagens ambientais e de segurança em relação ao diesel;
- É uma fonte energética renovável;
- Permite um ciclo fechado de carbono, no qual o CO₂ é absorvido quando a planta cresce e liberado quando o biodiesel é queimado no motor;
- Colabora para diminuir a poluição e o efeito estufa, pois quando queimado no motor a diesel, libera cerca de 50% menos material particulado e 98% menos enxofre que o diesel, além da redução de SO_x, hidrocarbonetos aromáticos, monóxido de carbono;
- Pouco tóxico;

- É um ótimo lubrificante e pode aumentar a vida útil do motor;
- Não é necessária a adaptação em motores, pois as características do biodiesel são semelhantes às do diesel.
- O biodiesel tem baixo risco de explosão (precisaria de uma fonte de calor a partir de 150°C para explodir), contribuindo também para o seu fácil transporte e armazenamento;
- Permite uma rotação de culturas feitas pelo produtor, introduzindo nutrientes na lavoura e reduzindo os custos de produção;

A Tabela 3.1 apresenta as reduções de emissões obtidas com o uso do biodiesel puro (B100) em relação ao diesel:

Tabela 3.1 - Redução das emissões do biodiesel comparadas às do diesel.

Tipo de Emissão	Percentual de Redução
Emissões de Hidrocarbonetos	- 37%
CO ₂	- 78%
Material Particulado	- 32%
SO _x	- 100%

Fonte: Silva (2007)

A queima do biodiesel (100%) pode reduzir em 78,45% as emissões de CO₂. Misturado na faixa de 20% ao diesel, essa emissão é reduzida em 15,66%. Isto leva a vantagens ambientais e econômicas, o que justifica o crescente interesse no desenvolvimento das tecnologias referentes à produção de biodiesel (Macedo e Macedo, 2004).

Juliato (2006) cita estudos que foram realizados na Austrália em frotas de veículos pesados com alguns combustíveis e a sua influencia na geração de CO₂, causadores do efeito estufa. O estudo baseou-se na quantificação por meio de análise de todos os processos, desde a produção até a queima do combustível. Os combustíveis utilizados foram: diesel, gás natural comprimido, gás natural liquefeito, etanol, biodiesel e óleo reaproveitado. Foi concluído que o biodiesel e o etanol apresentaram a menor geração de CO₂, com uma redução nas emissões de gases de efeito estufa entre 41 e 51% para biodiesel e 49 e 55% para o etanol. Os

combustíveis gasosos vieram em seguida e o diesel só obteve redução na geração de CO₂ quando aditivado com biocombustíveis. Esse estudo reforça que os combustíveis renováveis são menos agressivos ao meio ambiente.

Os países produtores serão beneficiados com a redução da dependência de importações de combustíveis fósseis, especialmente para os setores estratégicos. A redução na importação poderá ser incentivada pela diminuição de impostos e do surgimento de novos impostos devido a novas atividades industriais, que serão responsáveis pela geração de emprego (Camargos, 2005).

3.3. ESPECIFICAÇÕES PARA O BIODIESEL

O biodiesel deve atender a parâmetros estipulados por normas técnicas, que permite a sua segura utilização como combustível. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional. A Tabela 3.2 mostra a especificação para o biodiesel:

Tabela 3.2 - Parâmetros gerais que compõem a especificação para o biodiesel

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40°C.	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água máximo.	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação total máxima.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor mínimo.	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de ésteres mínimo.	% em massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono.	% em massa	0,050	-	4530	-

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Cinzas sulfatadas máxima.	% em massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total máximo.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio máximo.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109
Cálcio + Magnésio máximo.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo máximo.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máximo.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento filtro a frio, máximo.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez máximo.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (10)
Glicerol livre máximo.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) -	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total máximo.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou etanol máximo.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C mínimo	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP

De acordo com normas européias, o biodiesel deve estar com pelo menos 96,5% de pureza em relação à presença de glicerol, metanol, água e ácidos graxos livres. Uma reação de transesterificação incompleta do óleo e sua purificação insuficiente resultam na presença de glicerídeos e triglicerídeos, o que pode provocar sérios problemas em motores. (Camargos, 2005). Mesmo em pequenos sistemas de produção, as características necessárias ao biodiesel podem ser alcançadas.

As estruturas dos ácidos graxos, assim como as do álcool utilizado, determinam ao biodiesel algumas propriedades como qualidade da ignição, calor de combustão, escoamento a frio, estabilidade oxidativa, viscosidade e lubricidade (Camargos, 2005).

Pesquisas mostraram também que o biodiesel tem menor calor de combustão e maior número de cetano. Além de uma maior viscosidade e menor inflamabilidade, como mostra a Tabela 3.3:

Tabela 3.3 - Propriedades do biodiesel e do óleo diesel

Propriedade	Biodiesel	Diesel
Calor de Combustão (MJ/kg)	40,5	45,2
Ponto de Inflamabilidade (°C)	124	82
Viscosidade (cS a 40°C)	6,17	2,98
Índice de Cetano	59,7	49,2

Fonte: Holanda (2004)

As propriedades lubrificantes do diesel são importantes para os equipamentos de injeção do combustível, como injetores e bombas, pois a baixa lubricidade aumenta o desgaste e reduz a vida útil dos componentes (Holanda, 2004). A redução dos níveis de enxofre ocasiona a diminuição de compostos como fenóis e poliaromáticos, responsáveis pela lubricidade do diesel. A adição de biodiesel recupera a lubricidade original do diesel, sem a presença de enxofre (Camargos, 2005). O biodiesel pode desempenhar o papel que o enxofre desempenha para garantir a lubricidade do diesel, sendo, portanto, considerado um bom aditivo verde para o diesel, possibilitando a utilização do mesmo com baixos teores de enxofre.

Segundo Camargos (2005), os ácidos graxos não interferem na lubricidade do biodiesel, mas sabe-se que ésteres etílicos possuem maior lubricidade que ésteres metílicos.

Em seu trabalho de avaliação e comparação do biodiesel de dendê e diesel quanto aos seus desempenhos econômico e ambiental, Vianna (2006) utilizou Análise de Ecoeficiência, desenvolvida pela BASF, visando à avaliação do desempenho ambiental de produtos, integrado a uma avaliação econômica. A análise da BASF pertence a uma classe de técnicas de gestão ambiental que avaliam o desempenho ambiental de produtos, processos e serviços de forma integrada a uma avaliação econômica. Trata-se de uma ferramenta padrão para definição de estratégia e tomada de decisão adotada na filial norte- americana e, mais recentemente, no Brasil. A análise mostrou a vantagem do biodiesel em relação à baixa toxicidade e reduzido consumo de recursos materiais, pelo seu caráter renovável. Ainda que sobre o critério econômico o diesel tenha apresentado como opção mais favorável, a diferença observada é muito reduzida em comparação ao quesito ambiental, favorável ao biodiesel. Por isso, o resultado apresentado mostrou o biodiesel como opção mais eficiente.

3.4. MATÉRIAS PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

3.4.1. Óleos vegetais, residuais e gorduras animais

Atualmente, a maior parte do biodiesel produzido no mundo deriva do óleo de soja, mas todos os óleos vegetais enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos podem ser transformados em biodiesel. Dentre as matérias-primas incluem-se os óleos de palma, soja, algodão, mamona, babaçu, entre outros (Camargos, 2005). A Tabela 3.4 mostra as regiões com suas oleaginosas potenciais:

Tabela 3.4 - Oleaginosas potencias por região

Região	Região	Região	Região	Região
Norte	Nordeste	Sul	Sudeste	Centro-Oeste
Dendê	Babaçu	Soja	Soja	Soja
Soja	Soja	Canola	Mamona	Mamona
Babaçu	Mamona	Algodão	Coco	Coco
Cupuaçu	Coco	Girassol	Algodão	Algodão
	Algodão	Amendoim	Dendê	Dendê
	Dendê		Amendoim	Amendoim
	Amendoim			

Fonte: Perspectiva para o Biodiesel no Brasil, CENA, USP, [www.cori.unicamp.br / fóruns / energia /evento5/Sandra.ppt](http://www.cori.unicamp.br/fóruns/energia/evento5/Sandra.ppt)

Felix et al. (2006) realizaram um trabalho de caracterização do biodiesel derivado do óleo de soja. A obtenção do biodiesel foi realizada através da reação de transesterificação etílica em meio básico, utilizando hidróxido de sódio como catalisador em pequenas proporções. Os resultados obtidos mostraram que o uso do biodiesel derivado do óleo de soja em motores ou para geração de outro tipo de energia, possibilitará a substituição parcial ou total de combustíveis fósseis, como também a diminuição da poluição atmosférica.

O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas como óleo de dendê, babaçu, milho, girassol, soja, canola, colza, amendoim, mamona, óleos e gorduras residuais resultantes de processos domésticos, comerciais e industriais. Alguns fatores como a geografia, o clima e a economia determinam o óleo vegetal de maior interesse para uso potencial no biodiesel. Assim, nos Estados Unidos é utilizado o óleo de soja como matéria-prima e, nos países tropicais, é utilizado o óleo de palma. Os óleos vegetais mais comuns e abundantes no Brasil são soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma. A soja é considerada a rainha das leguminosas, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa (Ferrari et al., 2005). Na safra 2004/2005, o país produziu 50,19 milhões de toneladas sendo que, 73% desse montante são exportados. Os EUA permanecem na liderança mundial da produção de grãos, com 85,59 milhões de toneladas (Mendonça, 2006).

A densidade média dos ésteres de ácidos graxos, característica relevante em um combustível, depende da composição em ácidos graxos de cada óleo na produção de biodiesel. Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular, que podem ser saturadas ou insaturadas (Wust, 2004). A composição em ácidos graxos de diversos óleos vegetais é apresentada na Tabela 3.5:

Tabela 3.5 - Composição em ácidos graxos de diversos óleos vegetais

Ácidos graxos	Saturados		Insaturados		
	Palmítico	Estearico	Oléico	Linoléico	Linolênico
Canola	4%	2%	61%	20%	9%
Amendoim	10%	2%	49%	31%	-
Palma	45%	4%	40%	10%	-
Milho	11%	2%	25%	60%	1%
Oliva	11%	2%	73%	8%	1%
Soja	10%	10%	23%	54%	7%
Girassol	6%	5%	18%	65%	<1%
Café cru	34%	9%	10%	41%	1%
Café torrado	35%	9%	10%	40%	1%

Fonte: Camargos (2005)

O ácido oléico é encontrado no óleo de oliva (azeite) em uma concentração acima de 70%. Também está presente em alta concentração no óleo de canola, óleo de gergelim, óleo de girassol, óleo de soja, óleo de palma e em animais marinhos, como o tubarão e bacalhau (Fabiano et al., 2007).

3.4.2. Álcoois

Quanto aos alcoóis, os mais freqüentemente empregados são os de cadeia curta, tais como metanol, etanol, propanol e butanol. O biodiesel, em vários países da Europa e nos Estados Unidos, é produzido através da rota metílica. O metanol é um álcool geralmente obtido de fontes fósseis não renováveis e tem uma toxicidade muito elevada, trazendo problemas à saúde, levando inclusive a cegueira e câncer

(Holanda, 2004). É um líquido incolor, de baixa viscosidade e inflamável a temperatura ambiente. A Tabela 3.6 apresenta algumas vantagens e desvantagens ao utilizar o metanol:

Tabela 3.6 - Vantagens e desvantagens da rota metólica

Vantagens	Desvantagens
➤ Seu consumo é cerca de 45% menor do que o etanol anidro; ➤ É mais reativo e com isso o tempo de reação é menor para uma mesma conversão utilizando as mesmas condições operacionais; ➤ permite a separação espontânea do glicerol.	➤ Bastante tóxico; ➤ A capacidade de produção brasileira só garantiria um estágio inicial de um programa de âmbito nacional.

Fonte: Innocentini (2007)

O etanol tem propriedades combustíveis e energéticas similares ao metanol e a vantagem de não ser tóxico e de ser biodegradável. É uma substância limpa, sem cor e de cheiro forte. No Brasil o uso de etanol é vantajoso, pois é produzido em larga escala para ser misturado à gasolina, onde o país tem uma grande área disponível para a produção de cana-de-açúcar. É um processo totalmente independente do petróleo, promovendo a produção de um combustível completamente agrícola (Ferrari et al., 2005). A Tabela 3.7 apresenta algumas vantagens e desvantagens ao utilizar o etanol:

Tabela 3.7 - Vantagens e desvantagens da rota etílica (etanol anidro)

Vantagens	Desvantagens
➤ Produção de álcool no Brasil já consolidada; ➤ Combustível renovável; ➤ Geração de ocupação e renda no setor rural; ➤ Menos tóxico.	➤ Os ésteres etílicos possuem maior afinidade com a glicerina, dificultando a separação; ➤ Menos reativo em relação ao metanol nas mesmas condições operacionais.

Fonte: Innocentini (2007)

O efeito indutivo de repulsão de elétrons do grupamento etila é maior que o do grupamento metila, isso faz com que a ligação OH do etanol seja mais forte do que a do metanol. Com isso, a produção de biodiesel pela rota etílica, utilizando as mesmas condições operacionais, é mais lenta em relação à rota metílica (Parente e Branco, 2004).

Ainda segundo Parente e Branco (2004), o rendimento da reação pela rota etílica é menor que a rota metílica pelo fato do etanol ser um agente solubilizante mais forte entre o biodiesel e a glicerina em comparação ao metanol, desfavorecendo a reação direta.

O biodiesel produzido com etanol possui viscosidade um pouco maior em relação ao produzido com metanol, mas este fato não prejudica seu desempenho nos motores. Além disso, o biodiesel com etanol possui maior lubricidade favorecendo a durabilidade do motor e pontos de névoa menores que do biodiesel com metanol, o que se torna vantajoso em regiões com invernos rigorosos (Parente e Branco, 2004). O Brasil domina a tecnologia para a produção de biodiesel totalmente renovável, com uso do álcool da cana-de-açúcar no lugar de metanol, derivado de petróleo.

3.5. CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Segundo Ciola (1981), catalisadores são definidos como substâncias que aumentam a velocidade das reações químicas até se atingir o equilíbrio, atuando diretamente na seletividade a determinados produtos.

Catalisadores para produção de biocombustíveis podem ser heterogêneos, homogêneos e enzimáticos, sendo eles ácidos ou básicos. Os catalisadores são considerados homogêneos quando estão no mesmo estado físico do meio reacional (Dias, 1998). São exemplos de catalisadores homogêneos ácidos: HCl, H₂SO₄, ácidos sulfônicos; básicos: hidróxidos, carbonatos e alcóxidos de Na ou K.

Segundo Santos et al. (2005), a catálise básica homogênea é, atualmente, o processo mais utilizado para produção de biodiesel. Na transesterificação catalisada por base, o rendimento é elevado mesmo em temperatura ambiente e mais rápida, quando comparada com a catálise homogênea ácida. Os catalisadores alcalinos são de fácil manipulação e menos corrosivos do que os catalisadores ácidos (Garcia, 2006). No entanto, desvantagens são apresentadas por este processo como a separação do glicerol, que é uma etapa de custo e tempo significativos; o triglicerídeo deve possuir baixo teor de ácidos graxos livres; há risco de contaminação do produto pelo catalisador, bem como a impossibilidade de sua reutilização (Santos et al., 2005). O uso de catalisadores heterogêneos, pelos fatores acima mencionados, vem sendo intensamente estudado. Segundo Corma (1995), cerca de 90% dos processos catalíticos na indústria química utilizam catalisadores heterogêneos por vantagens como: menor contaminação dos produtos; facilidade de separação do catalisador do meio reacional e possibilidade de reaproveitamento do catalisador. Alguns óleos e gorduras utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel têm altos teores de ácidos graxos livres, o que dificulta a síntese do biodiesel via catálise básica homogênea. Schuchardt et al. (2006), indicam os catalisadores heterogêneos ácidos, que promovam simultaneamente reações de alcoólise de triglicerídeos e de esterificação dos ácidos graxos livres, como substitutos promissores dos catalisadores homogêneos básicos. Desta forma, o grupo Phoenix de catálise e biomassas vem desenvolvendo diversos trabalhos com catalisadores heterogêneos (Schuchardt et al., 2006). A Tabela 3.8 mostra os principais tipos de catalisadores heterogêneos e suas aplicações.

Tabela 3.8 - Principais tipos de catalisadores heterogêneos e suas aplicações

		Reações	Aplicação Industrial
Metais	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag, Cu, Co, Rh, Ru, Ir	Hidrogenações Desidrogenações Hidrogenólises Oxidações	Síntese de amoníaco; Hidrogenações; Química Fina; Oxidações seletivas.
Óxidos	ZnO, Cr ₂ O ₃ , CuO, V ₂ O ₅ , BiO ₃ MoO ₃	Desidrogenações Hidrogenólises Oxidações Ciclizações	Síntese de metanol; Produção de olefinas; Eliminação de NO _x - SO _x
Sólidos Ácidos	Alumina modificada, Zeólitas, Sílica alumina	Isomerizações “Cracking” Alquilações Oligomerizações	Isomerizações de parafinas e Alquilaromáticos; Craqueamento; Produção de éteres.
Sulfuretos	Ni ₂ S ₂ , MoS ₂ , WS ₂	Hidrogenações Hidrogenólises	Hidrotratamentos; “Hidrocracking”.
Íons suportados	Ti ³⁺ , Zr ⁴⁺ , Re ⁷⁺ Ni ²⁺ , Cr ³⁺ , Mo ⁶⁺	Oligomerizações Oxiclorações	Dimerização de olefinas; Polimerizações.

Fonte: Corma (1995)

Alguns parâmetros, como tipo de catalisador, razão molar álcool/óleo vegetal, temperatura e agitação influenciam o curso da reação.

Nicolau et al. (2005) caracterizaram e avaliaram a taxa de conversão de óleos vegetais em ésteres metílicos através da transesterificação, por catálise heterogênea, sob temperatura branda e pressão ambiente, no qual observaram que a taxa de conversão varia com as condições de temperatura, tempo de reação e características dos metais utilizados.

Schuchardt et al. (1995; 1996), realizaram pesquisas a respeito das guanidinas (família de bases não-iônicas) inicialmente usadas para catálise homogênea e que, posteriormente, foram heterogeneizadas e utilizadas em reatores contínuos.

Perin et al. (2006), vêm se dedicando ao desenvolvimento de novas metodologias sintéticas limpas, sobretudo aquelas envolvendo catálise heterogênea em suporte sólido. Eles apresentaram um estudo sobre a transesterificação do óleo de mamona com metanol na presença de SiO₂/H₂SO₄, SiO₂/KOH, Al₂O₃/KOH e

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_3$. Neste trabalho, concluíram que o melhor suporte para a catálise básica foi a alumina, enquanto que a sílica se mostrou mais eficiente na catálise ácida. Em ambos, é possível reutilizar o catalisador, porém, o sistema catalítico $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou vantagens em relação à catálise ácida, podendo ser empregado, sem prévio tratamento, em até três reações com bons rendimentos. Observaram que a glicerina obtida pode ser facilmente separada do éster graxo e as análises indicaram que a quantidade de impurezas presente estava em níveis abaixo dos observados em reações sob catálise homogênea.

A utilização de catalisadores heterogêneos ácidos à base de fósforo e metais trivalentes é descrito no trabalho de Schuchardt et al. (2006). Esses catalisadores apresentaram eficiência nas rotas metílica e etílica, sendo ativos nas reações de transesterificação de óleos vegetais e, como também, nas reações de esterificação dos ácidos graxos, atingindo altas conversões em éster. Além disso, esses catalisadores não desativaram facilmente, o que permitiu sua reutilização em até três reações consecutivas, como também, não perderam suas atividades catalíticas na presença de traços de água (Schuchardt et al., 2006).

O trabalho realizado por Nicolau et al. (2005), caracterizou e avaliou a taxa de conversão de óleo de oliva extra virgem comercial em ésteres metílicos, através da transesterificação, por catálise heterogênea, sob temperatura branda e pressão ambiente. Os catalisadores utilizados constituíam uma blenda de óxidos metálicos. Como resultado, obteve-se biodiesel com alto rendimento e pureza, pois as etapas de neutralização foram eliminadas.

Pesquisas relacionadas à utilização de outros tipos de catalisadores vêm sendo realizadas, a exemplo dos catalisadores heterogêneos mesoporosos, com a obtenção de bons resultados em reações com moléculas de maior peso molecular.

3.5.1. Catalisadores a base de Nb_2O_5 e ZrO_2

O elemento químico Nióbio (Nb) possui elevada resistência ao ataque por certos ácidos como o clorídrico (até 35%), sulfúrico (até 95%), nítrico concentrado, fórmico e acético. O pentóxido de nióbio é utilizado, principalmente, na fabricação das ligas grau vácuo (ferro-nióbio e níquel-nióbio) e do nióbio metálico de alta pureza (99,9% Nb) (Mendes, 2005).

O pentóxido de nióbio pode ser também aplicado em materiais cerâmicos, vidros e na produção de lentes especiais como as destinadas a microscópios, devido ao seu alto índice de refração. O Nb_2O_5 tem excelente estabilidade e resistência à corrosão tanto em meio ácido como em meio básico (Mendes, 2005).

Sistemas contendo nióbio têm sido fontes de estudo em decorrência de sua atividade catalítica em diversas reações, além da sua seletividade e atividade redox. Partículas nanométricas de nióbio apresentam alta área superficial, aumentando dessa forma a velocidade das reações catalíticas. Pentóxido de nióbio hidratado, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, usualmente denominado de ácido nióbico e fosfato de nióbio, possuem fortes propriedades ácidas e são utilizados como catalisadores ácidos (Mendes, 2005).

Santos e colaboradores (2005) realizaram um estudo da influência da reutilização do catalisador à base de nióbio no rendimento da reação de esterificação heterogênea para produção de biodiesel e concluíram que, além de possuir uma boa atividade catalítica, não desativa rapidamente, uma vez que com algumas reutilizações, manteve-se uma alta conversão.

Em muitos processos industriais, óxidos metálicos vêm sendo usados em oxidações, reduções e reações catalisadas por ácidos ou bases. Óxido de zircônio, ou zircônia, quando modificado com ânions, em especial sulfato, adquire uma atividade catalítica superior à observada para a zircônia não modificada (Garcia, 2006).

Garcia (2006) cita em seu trabalho de transesterificação de óleos vegetais que o tipo de zircônia precursora do material, o agente de precipitação e o agente de sulfatação, bem como o método de preparação e a temperatura de calcinação são fatores relevantes que influenciam as propriedades catalíticas da zircônia sulfatada. $\text{Zr}(\text{OH})_4$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, e $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, normalmente, são os precursores da zircônia, e H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2S , e SO_2 são as fontes de sulfato mais difundidas. O óxido de zircônio com estrutura tetragonal apresenta em sua superfície um conteúdo de hidroxilas não ligadas em ponte maior do que o observado para a zircônia com estrutura monoclinica. Essa é uma razão pela qual se atribui uma maior atividade catalítica para a zircônia sulfatada com elevado conteúdo da fase tetragonal.

Ainda segundo Garcia (2006), dentre as reações catalisadas por zircônia sulfatada pode-se citar alquilação, condensação, esterificação, transesterificação,

nitração, ciclização e isomerização. Os óxidos metálicos sulfatados apresentam alguns inconvenientes: além dos problemas na preparação, a maior desvantagem é a rápida desativação do catalisador. A razão para a desativação desse catalisador pode ser atribuída à perda do sulfato durante o processo ou ainda durante a regeneração do catalisador.

O óxido de zircônio sulfatado pode ser preparado por um processo que envolve a mistura do hidróxido de zircônio com ácido sulfúrico ou sulfato de amônio seguido da calcinação da mistura em temperaturas entre 500 e 650° C. Esse é o método de síntese mais difundido e convencional (Garcia, 2006).

3.5.2. Catalisadores mesoporosos tipo MCM-41

Para a obtenção do biodiesel, catalisadores heterogêneos mesoporosos como o MCM (diâmetro de poro 25 Å, área superficial 800m²/g) com propriedades básicas ou ácidas, vêm sendo estudados na literatura e empregados com sucesso em reações envolvendo moléculas de alto peso molecular (Corma, 1995; Silva et al., 2007). Esse tipo de catalisador possui poros maiores em relação aos outros catalisadores e é compatível com a estrutura do ácido graxo, o que proporciona uma área maior de contato, pois engloba não só a superfície externa do catalisador, mas também a superfície interna, proporcionando um aumento na efetividade da reação.

Pesquisadores da Mobil Oil Corporation descobriram a família dos silicatos e aluminossilicatos mesoporosos M41S (Beck et al., 1992; Kresge et al., 1992). Esses materiais tinham como principais características o seu sistema particular de poros, sendo estes excepcionalmente largos da ordem de 2-10 nm.

Os catalisadores heterogêneos porosos seguem uma classificação em relação aos diâmetros de seus poros:

- Microporosos: $dp < 2 \text{ nm}$ ($dp < 20 \text{ Å}$);
- Mesoporosos: $2 < dp < 50 \text{ nm}$ ($20 < dp < 500 \text{ Å}$);
- Macroporosos: $dp > 50 \text{ nm}$ ($dp > 500 \text{ Å}$).

A Figura 3.1 ilustra uma comparação entre os diferentes diâmetros de poros dos tipos de catalisadores heterogêneos micro e mesoporosos:

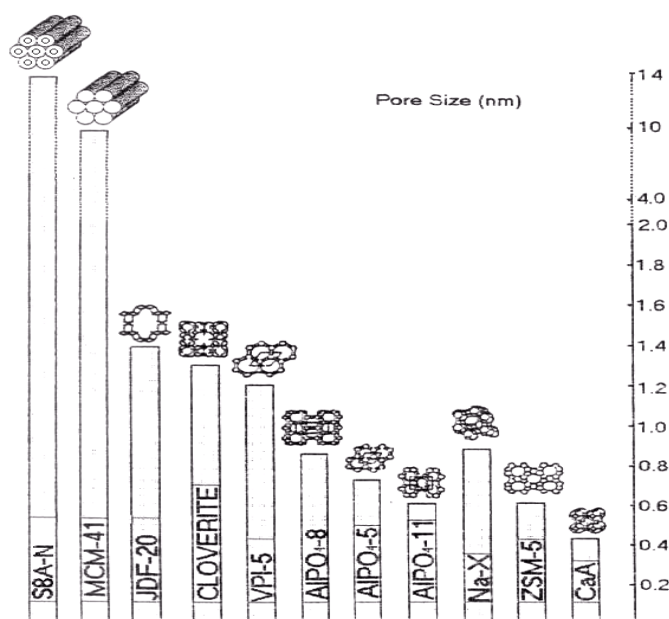


Figura 3.1 - Comparação entre os diferentes diâmetros de poros dos tipos de catalisadores heterogêneos micro e mesoporosos e visualização dos poros.

O MCM-41 consiste numa fase ordenada possuindo uma matriz hexagonal formada por canais uniformes e unidimensionais de diâmetros que variam de 2 a 10 nm.

O MCM-48 consiste numa fase cúbica formada por um sistema de poros tridimensionais. O MCM-50 consiste numa fase lamelar estabilizada de alto fator de empacotamento. As outras fases consistem do MCM-41 desordenados, apresentando sistema particular de poros bem definido para cada nanotubo, porém ausência de regularidade em termos de padrão hexagonal e o octâmero cúbico que constitui uma fase de espécies de sílica com caráter instável ((Tensoativo-SiO_{2,5})₈). A Figura 3.2 ilustra mesofases típicas da família M41S:

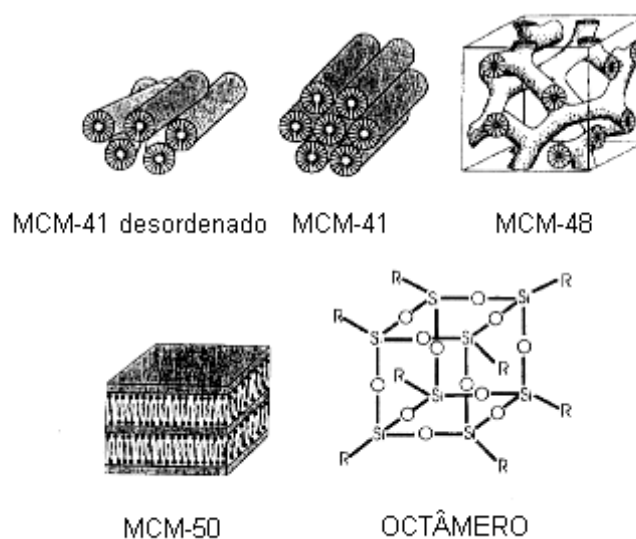


Figura 3.2 - Materiais mesoporosos

A formação dos materiais mesoporosos da família M41S obedece fundamentalmente os mecanismos mostrados na Figura 3.3, na qual são incluídas nesse mecanismo as formações da hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50) (Auvray et al., 1989). Neste processo, o direcionador, responsável pela formação dos poros do catalisador, é removido após calcinação:

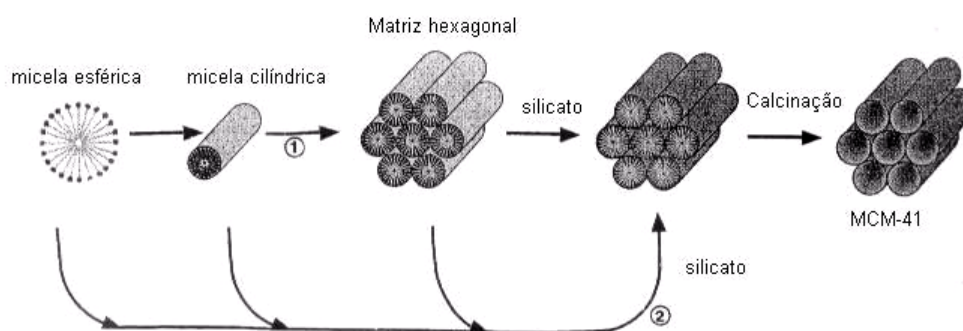


Figura 3.3 - Possíveis mecanismos de formação do MCM-41. (1) Pela fase cristalina líquida inicializada e (2) pelo ânion silicato inicializado.

No primeiro caso, a presença de uma mesofase cristalina líquida antecede a etapa de adição das espécies silicatos, onde, em seguida, micelas esféricas são formadas. O aumento progressivo da concentração das espécies de tensoativos e

dessas micelas esféricas proporciona a formação de micelas cilíndricas que se organizam para formar estruturas com empacotamento hexagonal, seguido da migração e polimerização dos ânions silicato em volta dessas estruturas, resultando na formação da estrutura do MCM-41. No segundo, o efeito mútuo de interação entre os ânions silicatos e os grupos catiônicos presentes nos seguimentos hidrofílicos dos tensoativos em solução geram o processo de auto-organização das estruturas cristalinas líquidas, pois as espécies silicatos gerados no hidrogel reativo influenciam na formação das micelas tensoativas para direcionar a formação da fase cristalina líquida.

Outro mecanismo proposto para a síntese desses materiais é o de direcionamento cooperativo citado por Firouzi et al. (1995), no qual atribui a existência de um equilíbrio dinâmico entre as moléculas simples de tensoativos, micelas esféricas e cilíndricas na solução antes da adição das espécies de silicatos. São geradas espécies multicarregadas de silicatos que realizam um processo de troca iônica com os ânions [Br⁻] ligados aos seguimentos catiônicos polares das moléculas tensoativas após a adição da fonte de sílica. A formação de uma morfologia bifásica acontece pelas forças de atração eletrostática entre as espécies formadas e pela densidade de empacotamento das interfaces geradas. Ocorre em seguida uma transição de fase que conduz a formação da fase hexagonal.

Na síntese típica de MCM-41, uma solução aquosa contendo uma fonte de sílica (sílica fumed, silicato de sódio, tetraetilortosilicato, tetrametilamôniosilicato, sílica amorfa, e outras) é adicionada à outra solução contendo as espécies tensoativas (haleto de amônio quaternário de cadeia longa) sobre agitação constante (Lin e Mou, 1999; Kresge et al., 1992). Podem ser usados tensoativos de natureza tanto catiônica, aniônica, neutra e anfóteros. As espécies de sílica e os tensoativos organizam-se formando uma matriz sílica-tensoativo, onde um gel, produto de mistura, é formado. O pH deve ser ajustado numa faixa de 9-10 usando um ácido (CH₃COOH) ou uma base (NaOH), tratando-se de um fator importante para a formação do MCM-41, pois é nessa faixa que a maioria das espécies de silicatos encontram-se altamente solubilizadas na forma de monômeros e dímeros, sendo essas espécies altamente reativas para o processo de cristalização.

O gel obtido pode ser então submetido a um longo repouso, ou então, pode ser colocado em um vaso de teflon, fechado em uma autoclave de aço e colocado na

estufa a temperaturas de 100 – 150°C por períodos de 1-5 dias. Após a cristalização os sólidos obtidos são filtrados, lavados com água destilada e/ou deionizada, secos a temperatura ambiente ou na estufa. A remoção das micelas tensoativas dos poros do material obtido pode ser realizada em parte por lavagem com solução ácida (Araújo e Jaroniec, 2000; Araújo et al., 2001) e/ou eliminadas por completo por uma etapa de calcinação. Métodos alternativos também podem ser aplicados, a exemplos da extração supercrítica de fluido (Kawi e Lai, 1998), extração líquida (Kim e Ryoo, 1999) e tratamento com oxigênio de plasma (Schuth, 1995).

Materiais mesoporosos do tipo MCM-41 são conhecidos pela sua estrutura porosa altamente ordenada, conferindo-lhes elevada área superficial específica. Essa propriedade, aliada à alta estabilidade hidrotérmica, torna esses sólidos suportes e catalisadores potenciais para várias aplicações. A adição de alumínio nas estruturas que contêm somente silício gera sítios ácidos na estrutura, porém independente da quantidade de alumínio contido em sua rede cristalina, os materiais com a estrutura do MCM-41 mostram somente baixa acidez, que pode ser comparada com a acidez de aluminossilicatos amorfos (Síntese e Aplicações da Peneira Molecular MCM-41, <http://www.unb.br/iq/labcatalse/arquivos/MCM.htm>).

As particularidades do comportamento catalítico da mesofase estão relacionadas com as suas propriedades ácidas. O número de sítios ácidos pode ser modificado em grande escala por substituição isomórfica, pela mudança do íon ou por tratamento com ácidos. Em um trabalho realizado por Araújo et al. (2002), a sílica MCM-41 foi tratada com solução de ácido sulfúrico para gerar sítios ácidos em sua superfície. Eles relatam que a introdução de íons sulfato foi estudada revelando que os mesmos podem ser catalisadores ativos para a síntese de b-naftil-metil-éter, a partir do b-naftol em metanol a 473 K. Assim, a modificação da superfície do MCM-41 através do tratamento com ácido sulfúrico traz oportunidades para gerar fortes sítios ácidos ativos em materiais mesoporosos.

Fasolo (2006) descreve que a impregnação com heteropoliácidos apresentou boa atividade catalítica na esterificação em fase líquida do 1-propanol com ácido hexanóico, sendo observada uma atividade significativamente superior ao heteropoliácido puro.

Ainda segundo Fasolo (2006), o uso de catalisadores sólidos como o MCM-41, pode ser a solução para a difícil utilização de catalisadores ácidos minerais

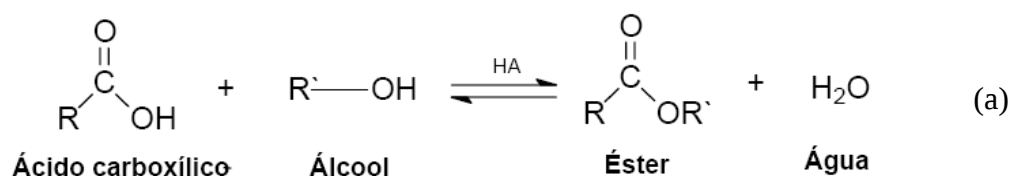
fortes, em processos de alquilação, devido à sua alta periculosidade para contato e transporte, corrosão e difícil separação destes do produto final. Neste caso, catalisadores tipo MCM-41 possibilitam, além de uma melhoria na difusão seletiva de moléculas em seu interior, baixa ação corrosiva e fácil separação no final do processo.

3.6. ROTAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada por algumas propriedades físicas dos mesmos, principalmente sua alta viscosidade, sua baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, que implicam em alguns problemas nos motores, bem como em uma combustão incompleta. Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas para promover a obtenção do biodiesel. Destacam-se basicamente três maneiras de se produzir biodiesel a partir de óleo vegetal: esterificação, transesterificação e pirólise.

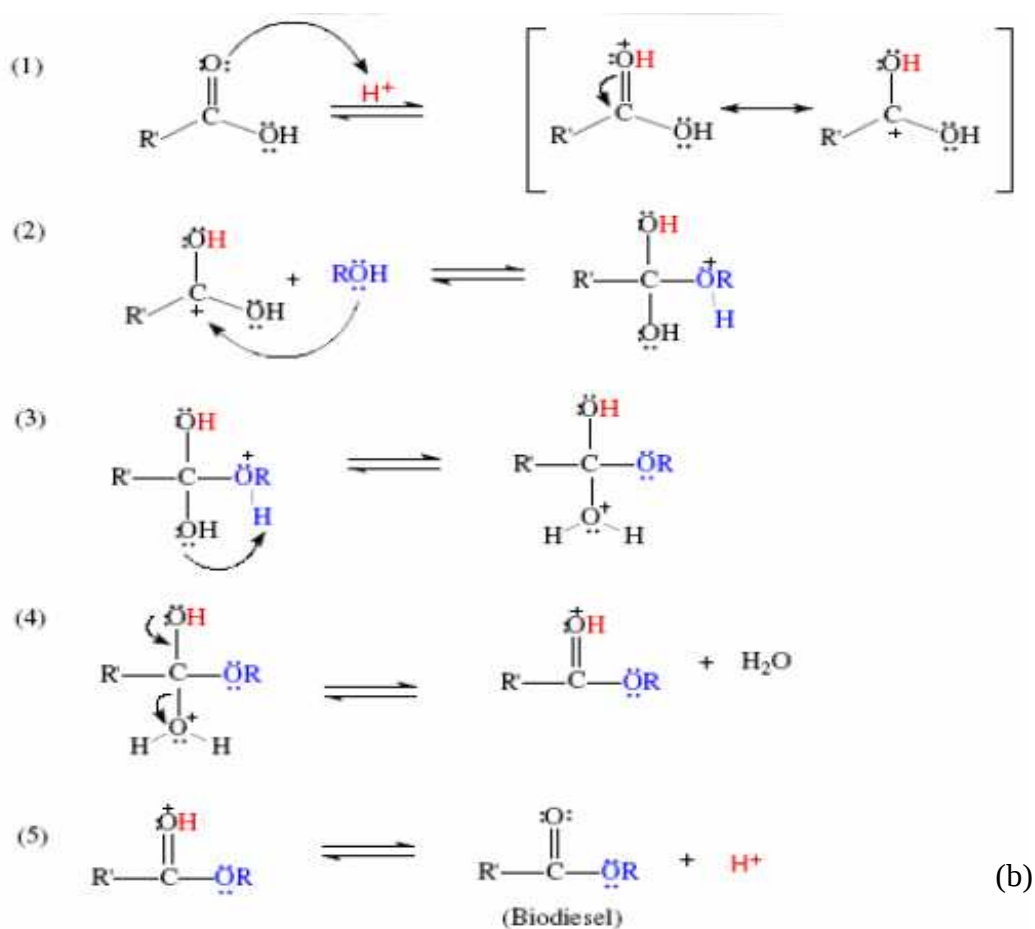
3.6.1. Esterificação

A esterificação pode ser definida como sendo uma reação de condensação, onde ácidos carboxílicos reagem com alcoóis para formar ésteres havendo a liberação de água. O processo de esterificação tem um grande interesse comercial, principalmente para as áreas de solventes, extractantes, diluentes, plastificantes, surfactantes, polímeros, essências e fragrâncias sintéticas, e como intermediárias química para indústrias farmacêuticas, herbicidas e pesticidas, além de ser hoje muito utilizada para a produção do biodiesel. Nesse tipo de reação os ácidos carboxílicos reagem com um monoálcool produzindo um éster e água, como mostra a reação química (a):



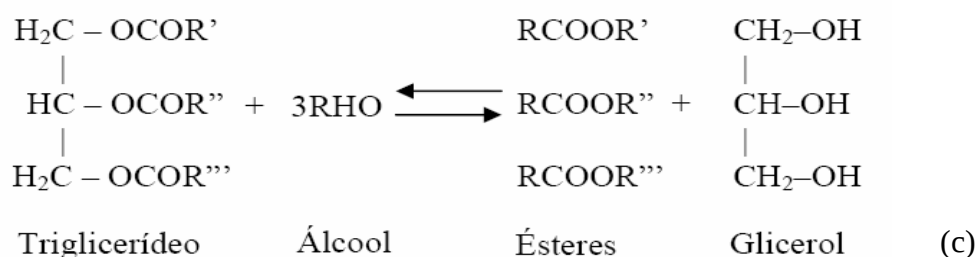
Esterificações que ocorrem entre os ácidos carboxílicos, encontrados nos óleos vegetais, com metanol ou etanol para formar ésteres e água (Fabiano et al., 2007) são processos amplamente utilizados para a produção de biodiesel. Neste processo, a obtenção de ésteres é feita a partir da substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido carboxílico de cadeia longa por um radical alcoxila (-OR).

Os ácidos carboxílicos podem ser convertidos em ésteres pela reação direta com um álcool, sob aquecimento e na presença de um catalisador, havendo eliminação de água. Reações de esterificação são exemplos clássicos de reações reversíveis e são tipicamente catalisadas por ácidos. A reação inversa é conhecida como hidrólise (Wust, 2004). Para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos, podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água; ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool (Fabiano et al., 2007). O mecanismo (b) apresenta a reação de obtenção do biodiesel via esterificação:



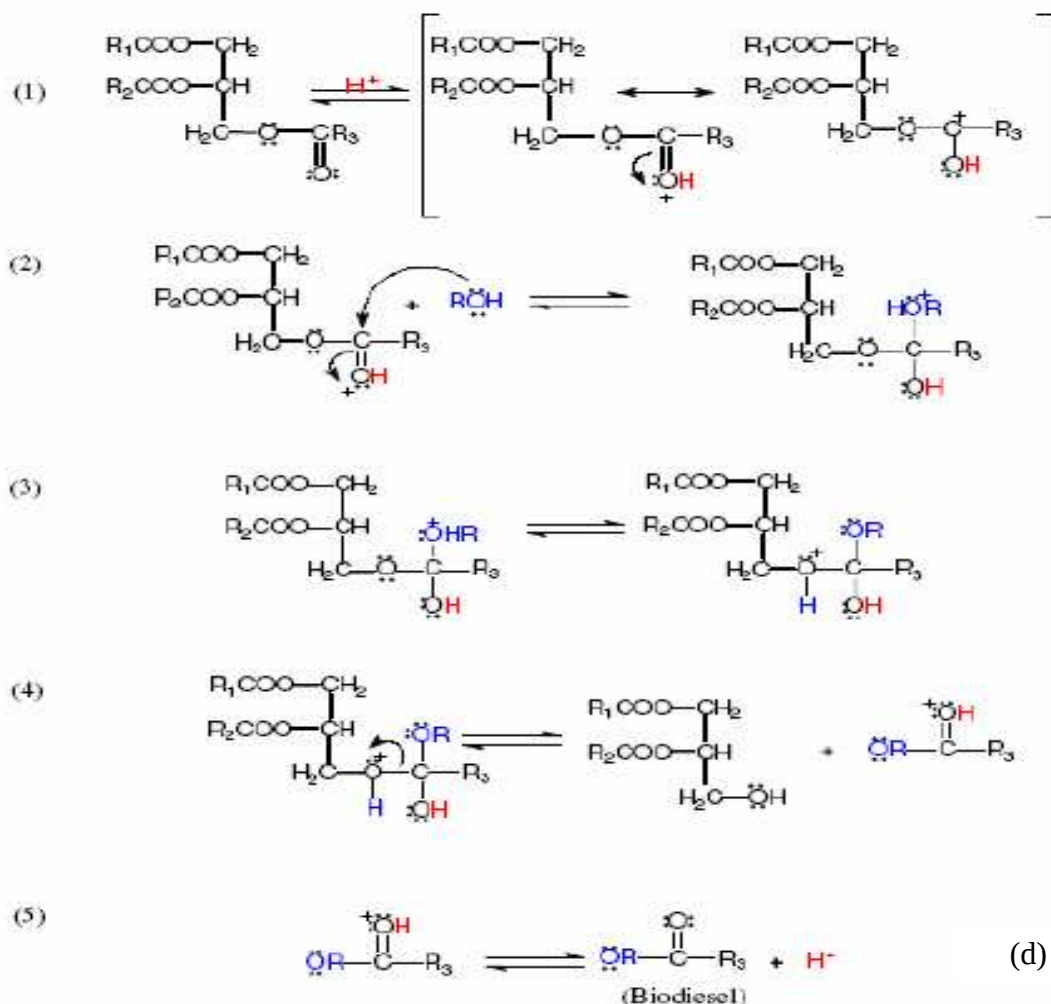
3.6.2. Transesterificação

A transesterificação consiste na reação de um triglicerídeo com um álcool de cadeia curta (etanol ou metanol) para formar ésteres e glicerina como produtos. Cerca de 20% de uma molécula de óleo vegetal é formada por glicerina, o que torna o óleo mais denso e viscoso. No processo de transesterificação, a glicerina é removida do óleo vegetal, deixando o óleo mais fino e menos viscoso (Processo de Produção de Biodiesel, 2007). O mecanismo (c) apresenta a reação de transesterificação:



A transesterificação com um álcool consiste em um número de reações consecutivas e reversíveis, o que torna necessário à utilização de excesso de álcool para forçar o equilíbrio para o produto desejado (Holanda, 2004). Nesta reação há a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, que por sua vez converte em monoglicerídeos, e, posteriormente, em glicerol. A transesterificação pode ser conduzida na presença de catalisadores ácidos, básicos e enzimáticos. Os catalisadores ácidos geralmente utilizados incluem: ácidos sulfúrico, clorídrico e sulfônicos orgânicos. De acordo com Faccio (2004), as reações com catalisadores ácidos são mais lentas, proporcionando baixo rendimento e o inconveniente da ação corrosiva desses compostos, tornando necessário à utilização de equipamentos específicos. Ainda segundo Faccio (2004), elevados rendimentos são obtidos quando são utilizados catalisadores básicos, onde as reações são conduzidas utilizando-se óleos vegetais neutros ou de baixa acidez, pois a presença de ácidos graxos livres neutraliza a ação catalítica, além da dificuldade de separação do glicerol que leva a perda no rendimento da mistura de ésteres. Catalisadores como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonatos, metóxido de sódio, etóxido

de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio são os mais utilizados devido às suas maiores eficiências (Camargos, 2005). O mecanismo (d) apresenta a reação de obtenção do biodiesel via transesterificação:

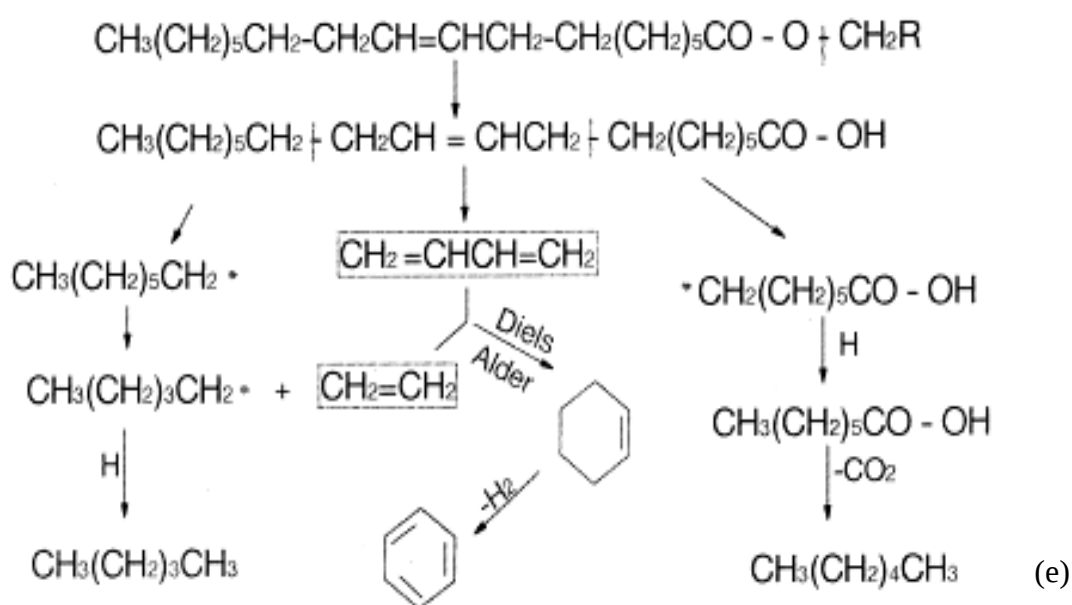


3.6.3. Pirólise

A pirólise, ou craqueamento térmico, consiste no processo de conversão de um dado material orgânico via aquecimento. Neste processo ocorre a degradação de cadeias longas em outras menores. A pirólise pode ocorrer em qualquer material orgânico na ausência parcial ou total de um agente oxidante, ou até mesmo em um ambiente com uma concentração de oxigênio capaz de evitar a gaseificação intensiva do material orgânico. Geralmente ocorre a uma temperatura que varia

desde aproximadamente os 400°C até o início do regime de gaseificação intensiva e, em alguns casos, é utilizada a presença de catalisadores para a quebra das ligações químicas, de modo a se obter moléculas menores. Esta técnica tem permitido a obtenção do biodiesel sem a necessidade da utilização do álcool.

A matéria-prima é submetida a uma temperatura de 380°C, decompondo termicamente os triglicerídeos, como mostra o mecanismo (e), com um rendimento de aproximadamente 60%, produzindo um combustível composto de ésteres etílicos ou metílicos de ácidos graxos e frações de alcanos e alcenos.



Os hidrocarbonetos são então separados pelo processo de destilação a pressão atmosférica. A Tabela 3.9 mostra as diferentes temperaturas de pirólise e rendimento por faixa de temperatura de corte na destilação da mistura de hidrocarbonetos obtidos durante a pirólise de alguns óleos (Rassi et al., 2004).

Tabela 3.9 - Temperaturas de craqueamento e rendimento por faixa de temperatura de corte na destilação da mistura de hidrocarbonetos obtidos durante o craqueamento de alguns óleos.

	Óleo	Temperatura (°C) de craqueamento	Rendimento (%) por faixa de temperatura de corte (°C)			
			< 80	80 - 140	140 - 200	> 200
3 . 7	Soja	350 a 400	10	15	15	60
	Sais Soja	300 a 320	15	10	15	60
	Dendê	330 a 380	7	9	9	75
	Mamona	350 a 400	10	10	20	60

Fonte: Rassi et al. (2004)

3.7. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES MESOPOROSOS

3.7.1. Difração de raios-X

Em 1895, William Röntgen descobriu os raios-X, os quais foram definidos como radiações eletromagnéticas cujo comprimento de onda varia de 0,1 a 100 Å. A técnica de Difração de raios-X baseia-se no uso dessas radiações de forma controlada em um equipamento para se obter informações sobre as propriedades de um determinado material. O princípio de obtenção dos raios-X consiste em se excitar átomos ou íons no interior de uma fonte selada, mantida sob alto vácuo (Formoso et al., 1985). Este tubo consiste basicamente de um filamento aquecido (cátodo), geralmente de tungstênio, funcionando como fonte de elétrons, e um alvo (ânodo) que pode ser formado por diversos metais (cobre, molibdênio, cobalto, etc). A aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo faz com que os elétrons emitidos pelo filamento incandescente sejam acelerados em direção do ânodo, quando estes colidem com metal do ânodo ocorre a transformação da energia cinética adquirida pelos elétrons em calor e, em menor extensão em raios-X. Através de uma pequena abertura, essa radiação primária deixa o tubo e segue em direção ao material a ser analisado.

No caso de materiais mesoporos tipo MCM-41 a identificação da fase ocorre quando se observa a obtenção de tipicamente cinco picos, os quais são referentes aos planos (100), (110), (200), (210) e (300). Esses planos segundo a literatura (Beck et al., 1994; Kresge et al., 1992) são característicos de uma estrutura hexagonal, comumente encontrada em materiais do tipo MCM-41. Esses picos de difração são observados tipicamente em baixo ângulo (2θ de 1 a 8°). A Figura 3.4 apresenta um esboço da estrutura hexagonal do MCM-41.

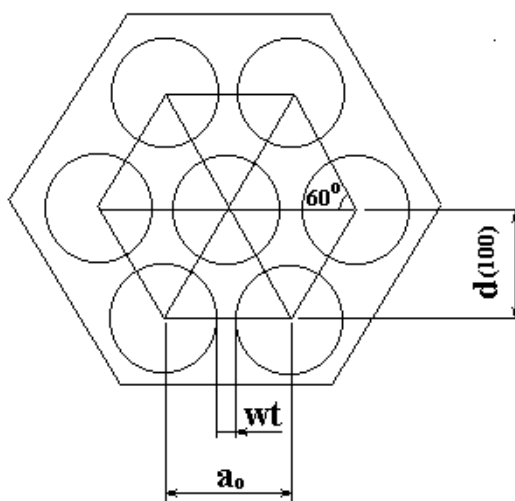


Figura 3.4 - Esquema representativo da estrutura hexagonal do MCM-41.

O parâmetro de estrutura mesoporoso (a_o) que representa a soma do diâmetro médio dos poros (d_p) do material e a espessura média da parede de sílica (Wt) pode ser obtido a partir do valor da distância interplanar no plano (100). A Equação 3.1 correlaciona as distâncias interplanares no plano (100) com o valor do parâmetro de estrutura mesoporosa a_o (Beck et al., 1992).

$$a_o = \frac{2d(100)}{\sqrt{3}} \quad (3.1)$$

3.7.2. Espectroscopia no infravermelho

A Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) é uma das técnicas de caracterização mais comum existente, permitindo caracterizar uma larga faixa de compostos inorgânicos e orgânicos. Esta se baseia fundamentalmente em medir a absorção em frequências de infravermelho de uma amostra posicionada na direção do feixe de radiação infravermelha. As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de onda típicos que variam 0,78 a 1000 μm e números de onda variando de 13000 a 10 cm^{-1} . O número de onda pode ser definido como o recíproco do comprimento de onda (Settle, 1997).

Os espectros de infravermelho são gráficos apresentados sob a forma de número de onda ou comprimento de onda (eixo das abscissas) versus absorbância ou transmitância (eixo das ordenadas). A absorbância e a transmitância estão relacionadas entre si pela Equação 3.2.

$$A_b = \log_{10}(1/T_r) \quad (3.2)$$

As principais aplicações para esta técnica são:

- Identificação de todos os tipos de compostos orgânicos e muitos tipos de compostos inorgânicos;
- Determinação de grupos funcionais em substâncias orgânicas;
- Determinação quantitativa de compostos em misturas;
- Identificação de componentes de reação e estudo cinético das reações.
- Esta técnica de caracterização permite analisar amostras sólidas, líquidas e gases.

Para sólidos é desejável se trabalhar com cerca de 50 a 200 mg sendo 10 μg o mínimo requerido para se diluir de 1-3 % numa matriz transparente (como por exemplo: KBr). Para líquidos usa-se geralmente na faixa de 0,5 μL e gases cerca de

50 ppm são requeridos. Essas quantidades são padrões e que podem variar dependendo do tipo do equipamento (Settle, 1997).

4.0. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. SÍNTESE HIDROTÉRMICA DO MCM-41

Para as sínteses do material mesoporoso MCM-41 foram utilizados os seguintes reagentes de partida apresentados na Tabela 4.1:

Tabela 4.1 – Reagentes precursores utilizados para a síntese do MCM-41

Reagente	Procedência
Brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr)	Vetec (98,0 %)
Silicato de sódio (Na_2SiO_3)	Vetec (99,0 %)
Sílica gel (SiO_2)	Merck (99,5 %)
Ácido acético (CH_3COOH)	Vetec (99,0 %)

A peneira molecular MCM-41 foi sintetizada pelo método hidrotérmico partindo de procedimento experimental adaptado das sínteses de Araujo e Jaroniec (2000) e em diversos trabalhos da literatura (Beck et al., 1992; Sayari, 1996; Davis et al., 1993).

O procedimento geral de síntese consistiu em se preparar duas soluções. A solução 1 foi preparada pela mistura de 0,7050 g de Na_2SiO_3 , 0,9110 g de SiO_2 e 8,3370 mL de água destilada. As quantidades de cada precursor foram medidas em uma balança analítica com precisão de quatro casas decimais modelo Mettler. Essa solução foi colocada em Becker de 100 mL e agitada a 60°C por 2 horas conforme mostrado na Figura 4.1.



Figura 4.1 - Preparo da solução 1 para a síntese do MCM-41.

Enquanto a solução 1 era agitada, foi preparada uma solução 2 partindo de 1,7430 g de CTMABr e 8,3370 mL de água destilada. A solução 2 foi colocada sob agitação na temperatura ambiente por 30 minutos até completa solubilização, conforme mostra a Figura 4.2.

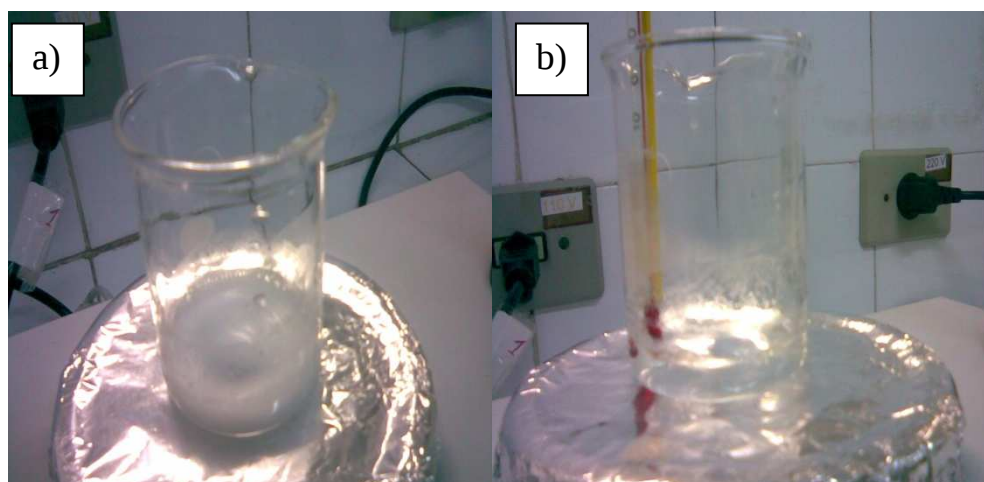


Figura 4.2 – Preparo da solução 2 para a síntese do MCM-41. Onde: a) Início da agitação e b) No final da agitação com a completa solubilização.

Em seguida a solução 1 foi adicionada à solução 2 e a mistura foi agitada por mais 30 minutos na temperatura ambiente. Em seguida a mistura foi colocada em autoclave de teflon e aço e levada a estufa a 100°C por 3 dias. As Figuras 4.3 e 4.4 mostram a autoclave utilizada para a síntese do MCM-41 e a estufa utilizada no experimento.



Figura 4.3 - Autoclave de teflon e aço utilizada na síntese do MCM-41.



Figura 4.4 - Estufa utilizada durante todo o processo de síntese do MCM-41.

A cada dia, a autoclave foi retirada da estufa, e resfriada para verificação e correção do pH que deveria estar numa faixa de 9-10. Se isto não fosse observado, seria necessário o gotejamento de solução de ácido acético até alcançar a faixa de pH desejada. Após este procedimento, a autoclave retornou para a estufa. Após 3 dias, o produto foi retirado da autoclave e filtrado à vácuo em papel de filtro, seguido de lavagem com água destilada e secagem em estufa a 100°C por 1 hora, conforme mostrado nas Figuras 4.5 e 4.6.



Figura 4.5 - Sistema utilizado para a filtragem e lavagem do MCM-41.

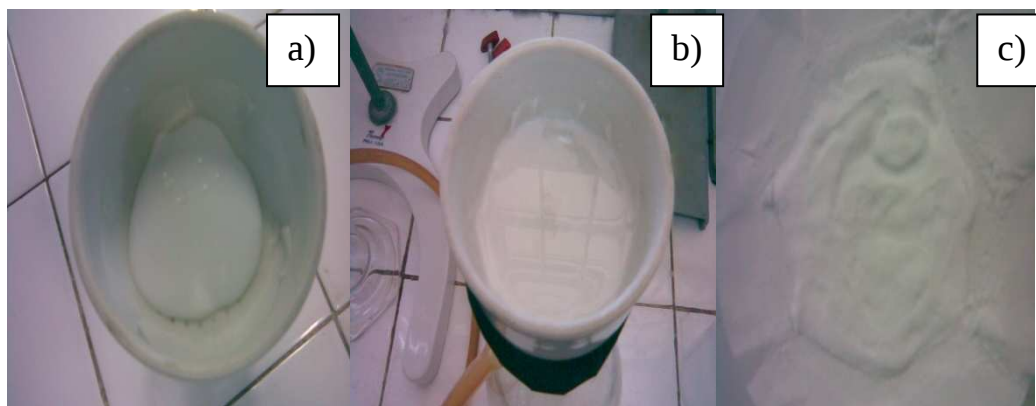


Figura 4.6 – a) MCM-41 retirado da autoclave; b) durante lavagem com água destilada e c) após secagem.

Após a síntese hidrotérmica, o material obtido foi submetido à calcinação em uma Mufla Quimis. O método de calcinação visa remover as micelas tensoativas dos poros do material obtido. Em uma mufla com programação de tempo e temperatura, as amostras foram aquecidas a uma temperatura de 450°C por 2 horas, sendo o aquecimento feito a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A Figura 4.7 mostra a mufla utilizada na etapa de calcinação.



Figura 4.7 - Mufla utilizada na etapa de calcinação do MCM-41.

Após calcinação, o material obtido foi pesado. As massas foram distribuídas nos cadinhos em pequenas quantidades para promover uma melhor distribuição de calor, bem como uma melhor difusividade do direcionador, durante a saída dos poros do material. Ao final da calcinação, foi obtido um material de coloração branca, evidenciando a remoção das espécies de CTMA⁺ coqueadas durante a calcinação (Figura 4.8).



Figura 4.8 - Amostras de MCM-41 após a calcinação.

4.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES MCM-41 NA FORMA SULFATADA

As amostras de MCM-41 na forma sulfatada foram preparadas partindo de soluções de ácido sulfúrico de diferentes concentrações. A Figura 4.9 mostra as principais etapas para preparação dos catalisadores do tipo $\text{SO}_4^{2-}/\text{MCM-41}$.

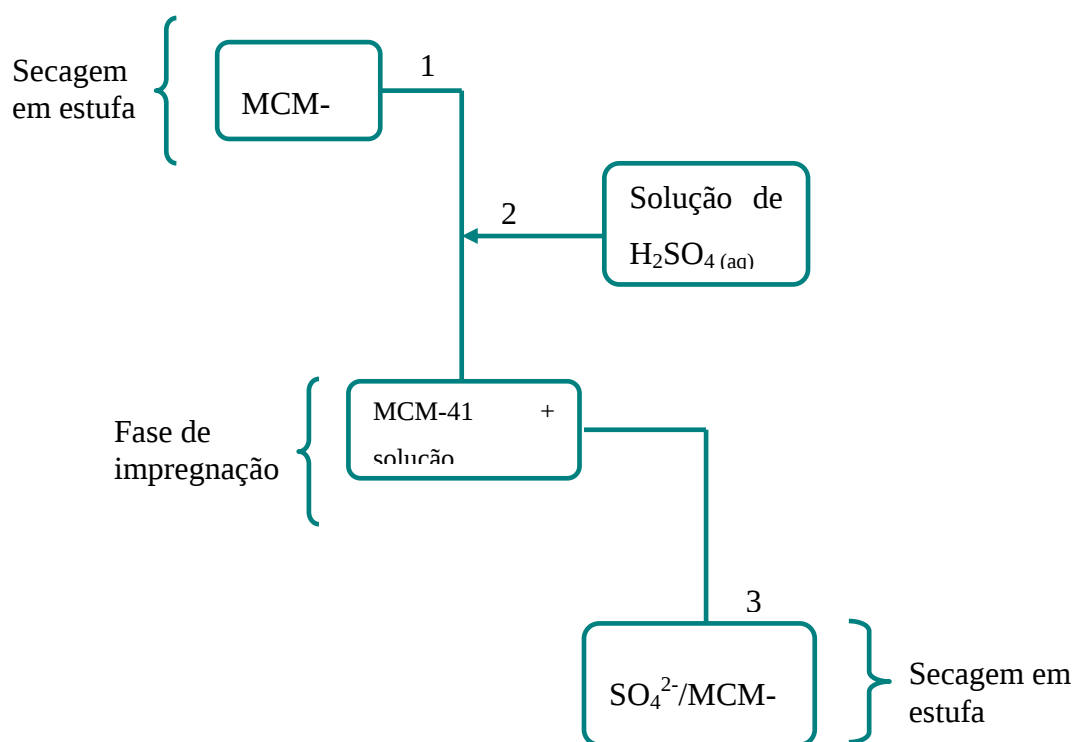


Figura 4.9 - Principais etapas para preparação dos catalisadores mesoporosos sulfatados.

Os procedimentos para preparo dos catalisadores sulfatados, obtidos experimentalmente, são descritos a seguir:

Primeiramente, para cada concentração da solução de ácido sulfúrico adicionada, foram pesados 0,3 g da amostra de catalisador sólido do tipo MCM-41 as quais foram submetidas à secagem em estufa, a uma temperatura de 110°C durante 1,5 h. Este procedimento teve como objetivo remover moléculas de água e outras espécies fracamente adsorvidas na superfície do MCM-41.

Em seguida foram preparadas em balões volumétricos de 100 mL, soluções aquosas de ácido sulfúrico em diferentes concentrações (0,2; 0,4; 0,6; e 0,8 M).

Para obtenção dos catalisadores sulfatados, as amostras de MCM-41 secas e distribuídas em cadinhos, foram impregnadas com as soluções de ácido sulfúrico de diferentes concentrações. Para isto, foram adicionados lentamente 2 mL das respectivas soluções de ácido sulfúrico em cada um dos cadinhos. Após uma rápida homogeneização, foi observado um ligeiro excesso de solvente e os catalisadores obtidos foram submetidos à secagem em estufa a 110°C durante 1 h. Após a secagem, os catalisadores sulfatados foram pesados e guardados em frascos específicos. A Figura 4.10 mostra o MCM-41 após impregnação do sulfato e seco em estufa.



Figura 4.10 - MCM-41 sulfatado e seco em estufa.

Com o intuito de fazer um comparativo com outros catalisadores sulfatados, já explorados na literatura, foi realizada a sulfatação do óxido de zircônio e óxido de nióbio, utilizando o mesmo procedimento efetuado para o MCM-41.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO MCM-41

4.3.1. Difração de raios-X

O difratograma de raios-X da amostra de MCM-41 foi obtido numa varredura angular de 1 a 10° em um equipamento da Shimadzu modelo XRD 6000. O ensaio foi conduzido utilizando radiações de CuK α e filtro de níquel com uma voltagem e corrente do tubo de 30 kV e 30 mA, respectivamente. A fenda apresentou uma abertura de 0,15 graus e o feixe de raios-X foi defasado em relação à amostra com uma velocidade de 0,5° min⁻¹ e passo de 0,02°.

4.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de MCM-41 e MCM-41 sulfatadas foram obtidos na região do infravermelho médio na faixa de 400 – 4000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹. As amostras foram diluídas em KBr numa concentração de aproximadamente 2% em peso. O material obtido foi homogeneizado e prensado hidraulicamente com seis toneladas e as pastilhas obtidas encaminhadas a um equipamento Perkin Elmer, onde se obteve os espectros.

4.4. REAÇÕES MODELO DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÁCIDO OLÉICO

Os catalisadores sintetizados foram avaliados na reação modelo de esterificação etílica de ácido oléico. O procedimento descrito para a reação de esterificação foi obtido experimentalmente. Antes das reações, os catalisadores foram previamente secos em estufa a 110°C durante 1 h, visando remover a umidade superficial. As reações de esterificação foram conduzidas em regime de reator de batelada em um Becker de 250 mL, contendo 50 mL de ácido oléico, 30 mL de etanol absoluto e 0,25 g de catalisador. As reações foram realizadas variando a temperatura em 30°C, 45°C e 60°C, sob agitação constante, por um período

máximo de 1 h, ou até a estabilização da conversão. Alíquotas de 1 mL foram retiradas do meio reacional em intervalos de tempo pré-estipulados (em intervalos de 5 minutos) para determinação do índice de acidez. A retirada das alíquotas foi realizada na superfície da mistura reacional, evitando, desta forma, que partículas do catalisador interfiram nas análises do índice de acidez. A análise foi realizada por titulometria, empregando-se solução padronizada de NaOH 0,025 M como titulante e uma solução de 1% de fenolftaleína como indicador. Cada amostra foi colocada em um erlenmeyer de 125 mL (previamente tarado em uma balança Mettler de 4 casas decimais), onde foi medida a massa de cada alíquota. Em seguida, a amostra foi diluída com água destilada até o volume final de 20 mL e foi então submetida à titulação. O procedimento foi repetido para todas as outras alíquotas que foram retiradas do meio reacional em intervalos de tempo estabelecidos. O índice de acidez representa o teor de ácido graxo livre no meio, sendo desta forma possível estimar indiretamente a conversão catalítica do mesmo. A Figura 4.11 mostra o aparato experimental utilizado nas reações de esterificação. As reações foram realizadas nas amostras de MCM-41 sulfatado com soluções de ácido sulfúrico 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 M, além da zircônia e nióbio sulfatados.

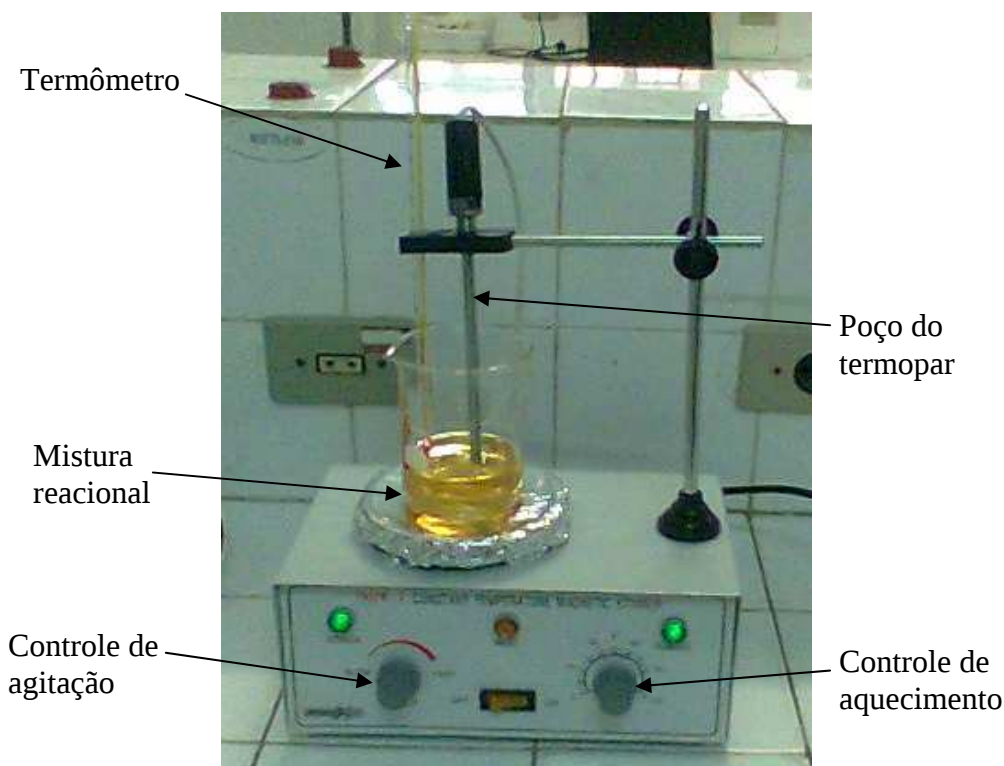


Figura 4.11 - Sistema para realização das reações de esterificação.

5.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO MCM-41

5.1.1. Caracterização via DRX

A análise de DRX pelo método do pó foi realizada no material MCM-41 sintetizado na forma calcinada, com o objetivo de verificar se houve a formação da estrutura hexagonal mesoporosa proposta por Beck e colaboradores (1991). Neste caso foi dado ênfase ao se observar a obtenção dos picos de difração, referentes aos planos, cujos índices são (100), (110) e (200). Esses planos, segundo a literatura (Zhao et al., 1996; Beck et al., 1992), são característicos de uma estrutura hexagonal, comum a materiais do tipo MCM-41. A Figura 5.1 mostra o difratograma de raios-X para a amostra de MCM-41 sintetizada. Para a amostra de MCM-41 sintetizada foi observado a obtenção de uma estrutura hexagonal bem ordenada, pois apresenta o perfil característico do MCM-41, com a presença dos principais picos de difração da fase mesoporosa hexagonal.

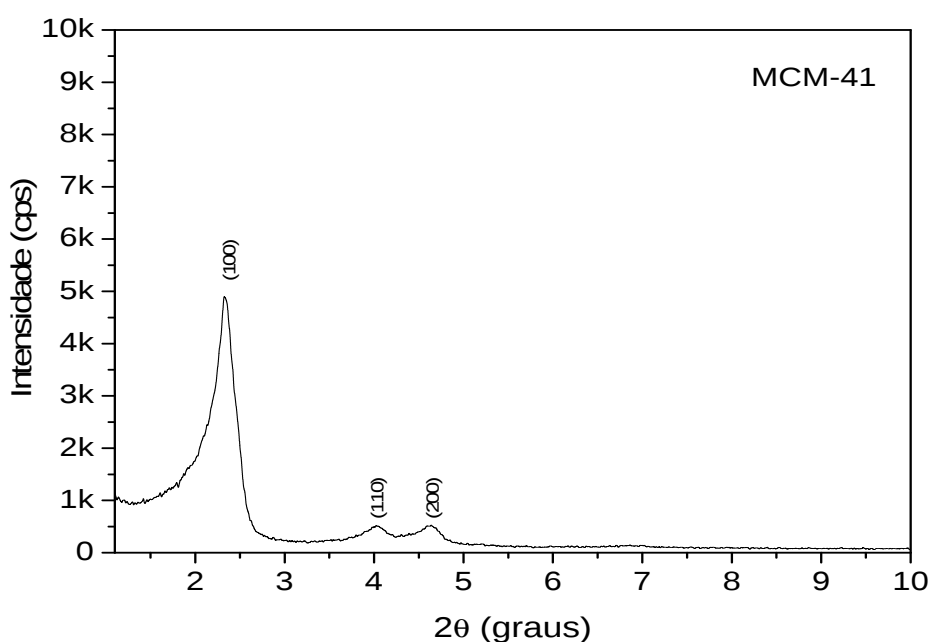


Figura 5.1. Difratograma de raios-X da amostra MCM-41 na forma calcinada, onde k é igual a 10^3 .

5.1.2. Caracterização via espectroscopia na região do infravermelho

As análises por espectroscopia na região do infravermelho médio (FT-IR) foram conduzidas na faixa de 400-4000 cm^{-1} . A Figura 5.2 apresenta os espectros de infravermelho para as amostras de MCM-41 calcinado e não calcinado. As análises foram conduzidas com três objetivos:

- Identificar as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições, referentes aos grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do direcionador (CTMA+), contido nos poros das amostras de MCM-41 na forma não calcinada e calcinada, e, monitorar a eficiência do processo de calcinação na remoção do direcionador pelo desaparecimento dessas bandas;
- Verificar quais são as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições na estrutura da peneira molecular MCM-41 calcinada;
- Verificar a presença de grupos funcionais característicos do sulfato.

A Tabela 5.1 apresenta as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições com base em diversos trabalhos da literatura (Zelobenco et al., 1997). Para os materiais estudados podem-se observar diversas bandas, referentes tanto às deformações e estiramentos dos grupos funcionais das espécies orgânicas direcionadoras (CTMA+), como também dos grupos funcionais inorgânicos, presentes na estrutura do MCM-41. Em todas as amostras na forma calcinada foi observada a presença de uma banda larga na faixa de 3250-3750 cm^{-1} , referente aos grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa. Foram observadas também bandas típicas referentes a estiramentos assimétricos da ligação Si-O na faixa de 1240 - 1260 cm^{-1} e de 950 - 700 cm^{-1} , muito comuns em silicatos. A banda de absorção na faixa de 1550 – 1750 cm^{-1} é atribuída à água interagindo com a superfície do suporte (Ho e Chou, 1995). A Figura 5.3 mostra os espectros de infravermelho das amostras de MCM-41, que foi submetido a tratamento ácido com soluções de diferentes concentrações de sulfato.

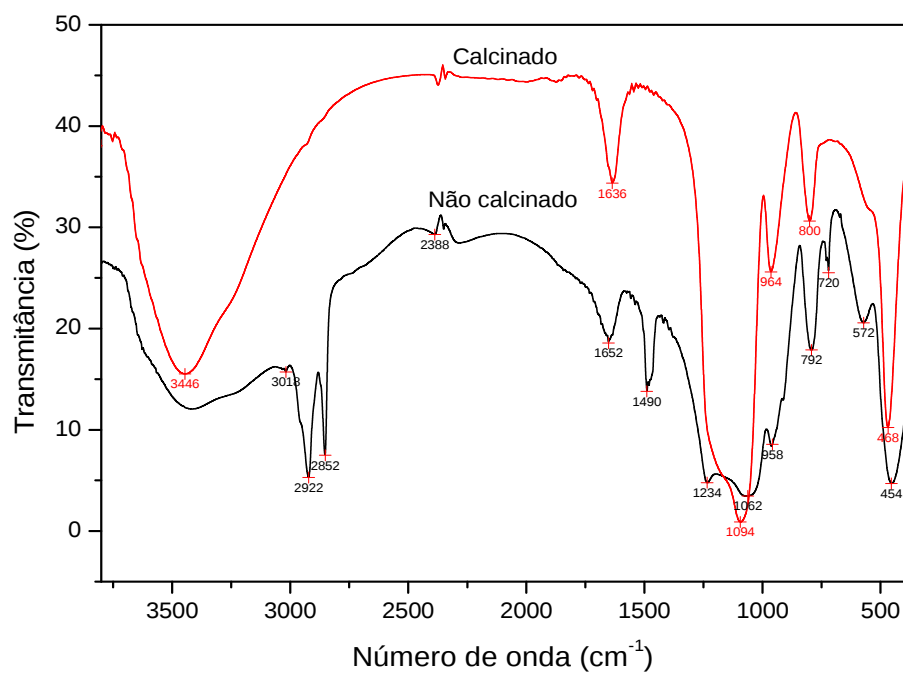


Figura 5.2 – Espectro de infravermelho do MCM-41 calcinado e não calcinado.

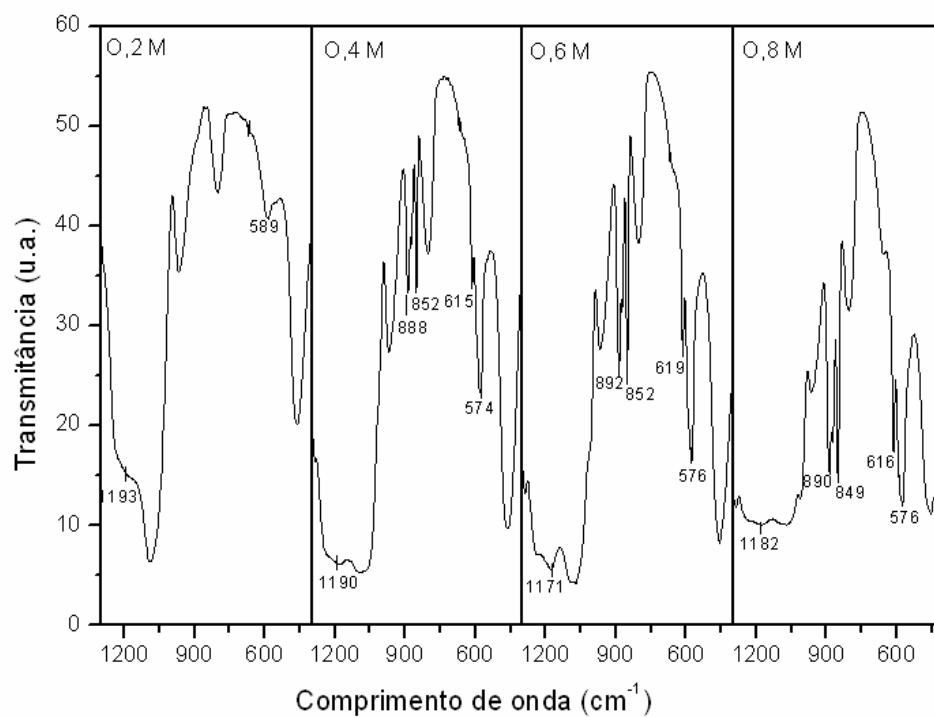


Figura 5.3 – Espectro de infravermelho do MCM-41 tratado com diferentes concentrações de sulfato.

Tabela 5.1. Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para os espectros de infravermelho do MCM-41 calcinado, não calcinado e sulfatado.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3250 – 3750	Grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa
2850 – 3000	Estiramentos entre o C-H dos grupos CH_2 e CH_3 do CTMA+
1550 – 1750	Água adsorvida na superfície do material
1450 – 1520	Deformações do íon CTMA+
1460- 1465	Deformação assimétrica da ligação $\text{CH}_3\text{-R}$
1470 - 1475	Deformação da ligação CH_2
1480 - 1490	Deformação assimétrica da ligação $\text{CH}_3\text{-N}^+$
1240-1260	Estiramento Si-O assimétrico
1200-1000	Vibrações nos tetraedros da ligação Si-O-Si
955 - 965	Estiramento assimétrico da ligação $\text{CH}_3\text{-N}^+$
950 - 700	Estiramentos simétricos das ligações Si-O
480 - 420	Estiramento assimétricos da ligação Si-O
850-880	Estiramento de grupo sulfato coordenado de forma bidentada
650-610	Estiramentos do grupo sulfato
1215-1125	Estiramento assimétrico da ligação S=O

Fonte: Zelobenco et al.(1997)

Através da Tabela 5.1 pode-se observar a ocorrência de bandas de absorção referentes à presença do direcionador orgânico CTMA+ na faixa de 2850 – 3000 cm^{-1} devido a estiramentos entre a ligação C-H dos grupos CH_2 e CH_3 do CTMA+, de 1450 – 1520 cm^{-1} referente às deformações do íon CTMA+ e em 955–965 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico da ligação $\text{CH}_3\text{-N}^+$ do agrupamento polar do CTMA+. Na faixa de 1090 - 1060 cm^{-1} foram observadas bandas referentes às

vibrações dos tetraedros da ligação Si-O-Si. No caso da sílica amorfa essa banda é observada tipicamente em torno de 1115 cm^{-1} e representa o estiramento assimétrico da ligação Si-O. Após a etapa de calcinação a amostra apresentou basicamente as mesmas bandas, com exceção das bandas referentes aos grupos funcionais dos íons CTMA⁺. Como mostrado na Figura 5.3, são observadas bandas vibracionais características de estiramentos do grupo sulfato 650-610, estiramentos do grupo sulfato coordenado da forma bidentada e estiramentos assimétrico da ligação S=O (Nakamoto, 1977). Observa-se que com o aumento da concentração de sulfato na solução de impregnação, ocorre um aumento da intensidade das bandas vibracionais características. A presença de bandas referentes a estiramento assimétricos da ligação S=O e estiramentos do grupo sulfato coordenado da forma bidentada, sugere que os íons sulfato se ligam na superfície do MCM-41 (Araujo et al., 2002), conforme esquema representativo da Figura 5.4. A geração desse tipo de ligação pode originar na superfície do MCM-41 sítios ácidos de Lewis e Brönsted, responsáveis pelo fenômeno de catálise ácida.

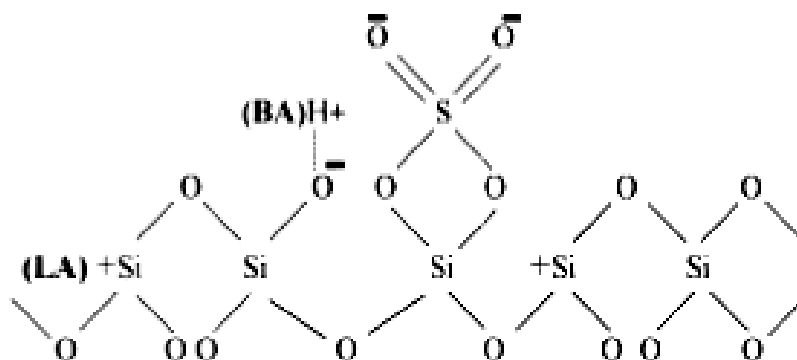


Figura 5.4 – Esquema proposto para a impregnação do íon sulfato sobre a superfície do MCM-41, mostrando possíveis sítios ácidos de Brönsted (BA) e Sítios ácidos de Lewis (LA).

5.2. TESTES CATALÍTICOS DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÁCIDO OLÉICO

A esterificação é uma reação química reversível na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água. Essa reação, em

temperatura ambiente, é lenta, no entanto, os reagentes podem ser aquecidos na presença de um catalisador ácido que catalisa, tanto a reação direta (esterificação), quanto à reação inversa (hidrólise). A Figura 5.5 mostra a estrutura do ácido oléico. A escolha do ácido oléico se deve ao fato deste estar presente na maioria dos óleos vegetais em quantidades razoavelmente grandes, podendo assim, ser uma molécula modelo genérica representativa dos demais óleos vegetais.

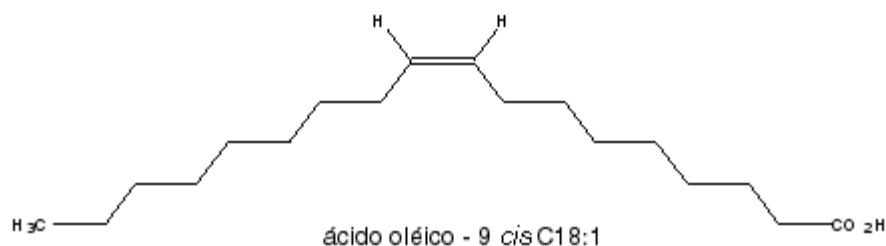


Figura 5.5 – Estrutura do ácido oléico.

A conversão catalítica do ácido oléico nas reações de esterificação foi determinada a partir do índice de acidez (Santos et al., 2005). O cálculo do índice de acidez baseado no teor de ácido graxo livre foi calculado com base na Equação 5.1.

$$I(A) = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{ac.Oleico}}}{m_{\text{amostra}}} \quad (5.1)$$

Onde: $I(A)$ = teor de ácidos graxos livres (expresso em porcentagem de ácidos), V_{NaOH} = volume gasto da solução titulante (L), m_{amostra} = massa da amostra titulada (g), $M_{\text{ac.oléico}}$ = massa molar do ácido oléico (282,47 g/mol) e C_{NaOH} = concentração molar da solução titulante de NaOH (mol/L).

Além da determinação do índice de acidez em ácidos graxos livres ao longo da reação, também foi feito um branco, que representa o índice de acidez em relação ao teor de ácidos graxos livres antes do início da reação, sendo denominado por $I(B)$. Assim, a conversão (%) pode ser estimada através da Equação 5.2.

$$X(\%) = \frac{I(B) - I(A)}{I(B)} \times 100 \quad (5.2)$$

Os testes catalíticos foram realizados nas amostras de MCM-41 sulfatado e como comparativo, testes adicionais foram realizados com zircônia sulfatada e nióbia sulfatada, catalisadores sulfatados clássicos em reações que requerem acidez superficial. A Figura 5.6 mostra os produtos reacionais após uma hora de reação, a 45°C, para as esterificações sobre MCM-41 calcinado e MCM-41 sulfatado.

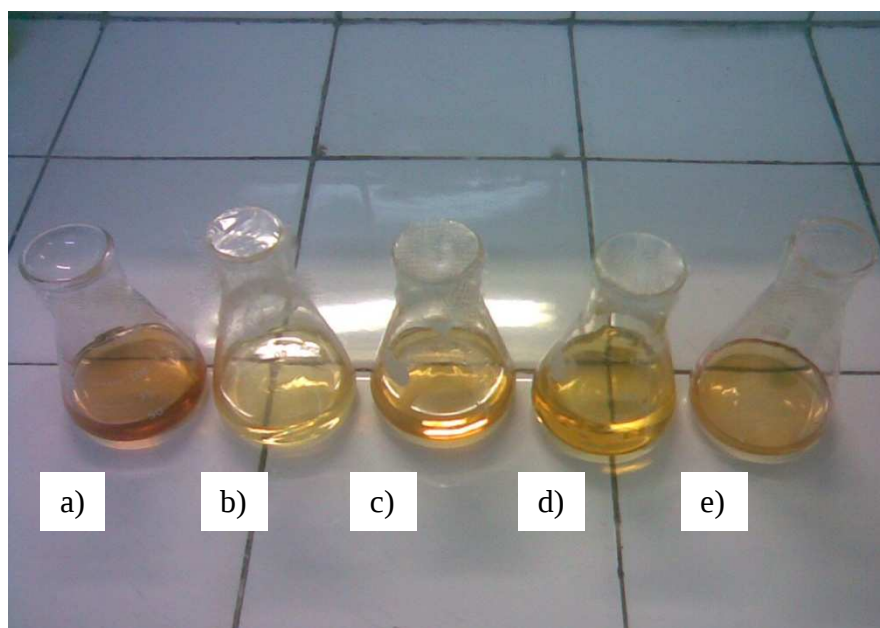


Figura 5.6 - Produtos da reação de esterificação a 45°C e 1 hora de reação. Onde: a) usando MCM-41 calcinado, b) MCM-41 sulfatado com solução 0,2 M, c) MCM-41 sulfatado com solução 0,4 M, d) MCM-41 sulfatado com solução 0,6 M e e) MCM-41 sulfatado com solução 0,8M.

5.2.1. Reações utilizando MCM-41 sulfatado

As Figuras 5.7 a 5.21 mostram as curvas de conversão em função do tempo às diversas temperaturas, para as amostras de MCM-41 calcinado e MCM-41 sulfatados com soluções de ácido sulfúrico com 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 M.

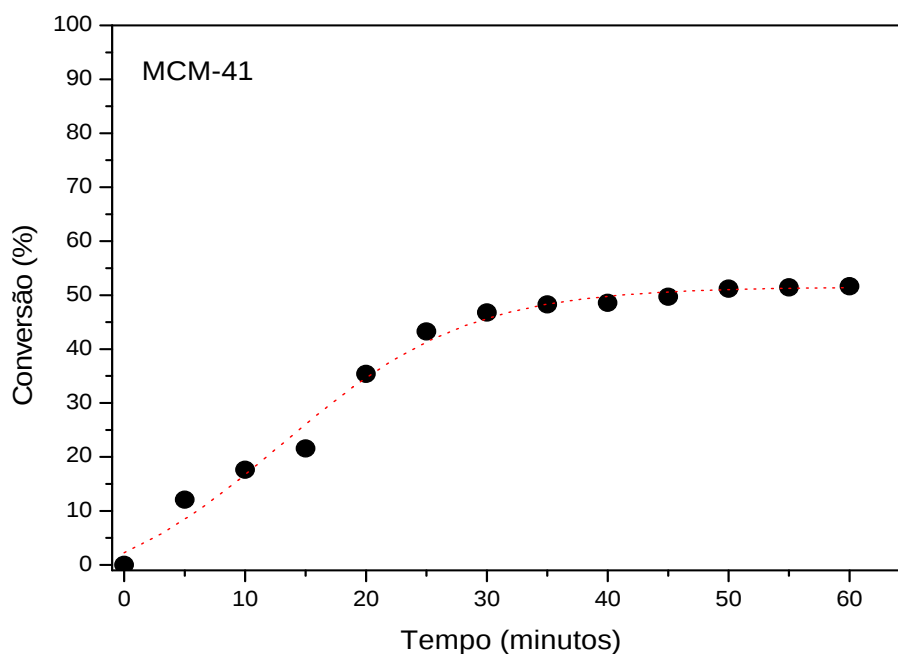


Figura 5.7 - Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando catalisador MCM-41.

Na Figura 5.7 foi observada uma conversão do ácido oléico de aproximadamente 52%, conversão esta que, após 30 minutos de reação, tende a estabilização. Quando o catalisador foi sulfatado com solução 0,2M, apresentou um acréscimo na conversão do ácido oléico ao longo da reação, como mostra a figura 5.8, com conversão de ácido oléico em torno de 60%. Foi observado também que, a conversão do ácido oléico com o catalisador sulfatado ocorreu logo nos primeiros minutos de reação, com um percentual maior de conversão em relação à reação com o catalisador sem sulfato.

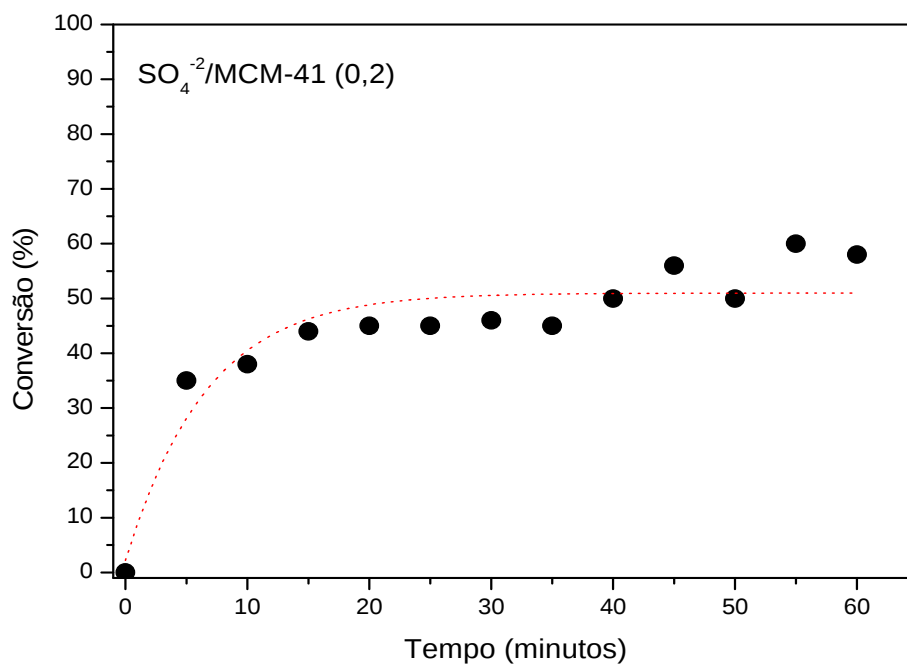


Figura 5.8 - Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,2M.

Na figura 5.9 pode-se observar uma conversão do ácido oléico de aproximadamente 55%, mantendo-se constante após 10 minutos de reação. O aumento na concentração de sulfato, neste caso solução de concentração 0,4M, aumentou a conversão do ácido oléico logo no começo da reação.

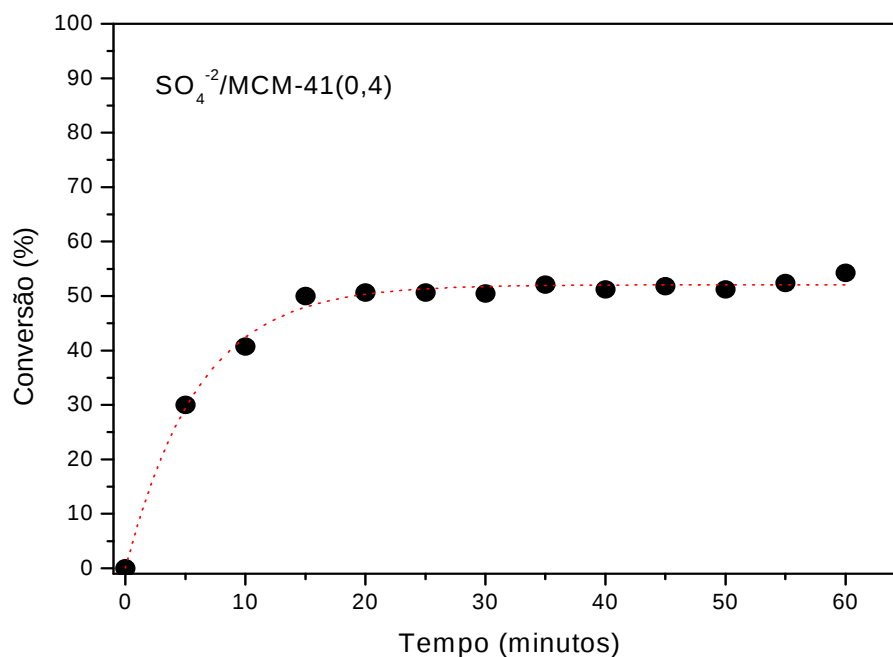


Figura 5.9 - Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,4 M.

Nas Figuras 5.10 e 5.11 (utilizando catalisador sulfatado com solução de concentração 0,6 e 0,8M respectivamente) foram observadas que, as curvas de conversão do ácido oléico apresentaram comportamentos similares à curva mostrada na figura 5.9, porém, com menor conversão do ácido oléico na concentração 0,6M. Isto se deve ao fato de que a acidez gerada na superfície do catalisador com a adição de sulfato na concentração 0,6M não se fez necessária, pois houve um decréscimo na conversão do ácido oléico. Ao utilizar o catalisador sulfatado com solução de concentração 0,8M, a conversão do ácido oléico foi praticamente a mesma obtida para a reação com catalisador sulfatado com solução 0,4M, obtendo conversão ao longo do tempo em torno de 50% e atingindo 60% nos minutos finais de reação.

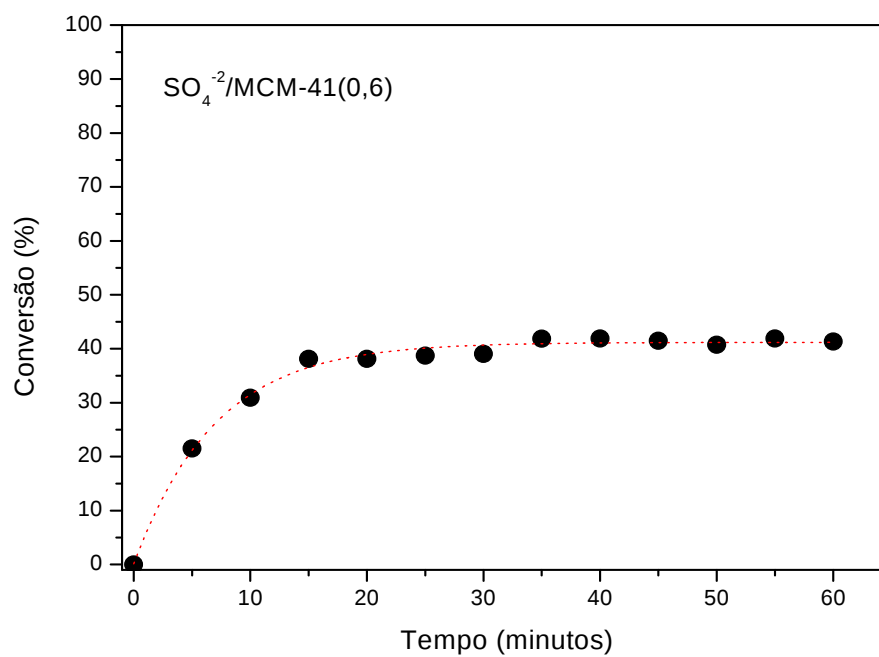


Figura 5.10 - Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,6 M.

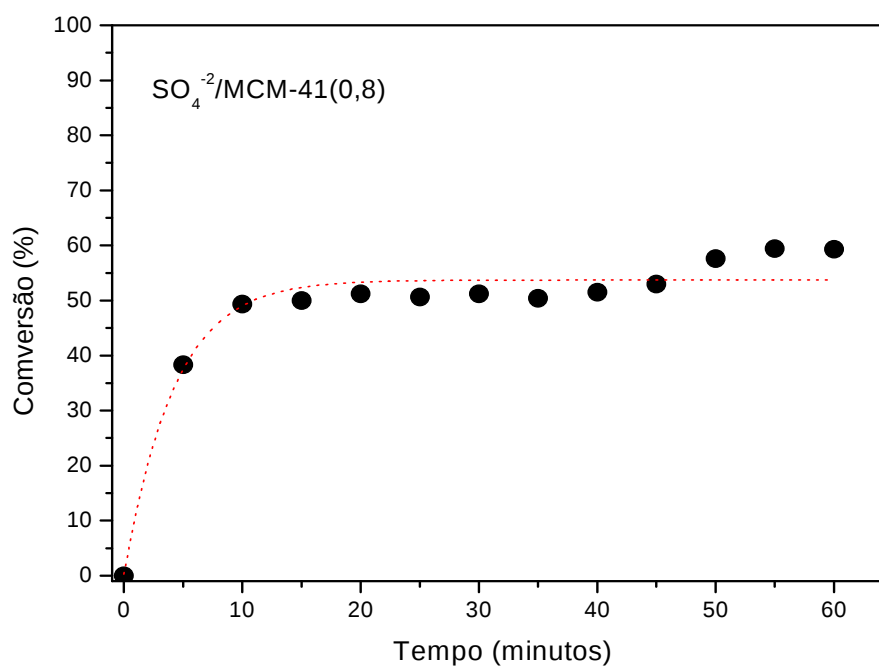


Figura 5.11- Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,8 M.

A Figura 5.12 apresenta a curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 45°C, utilizando o catalisador MCM-41 calcinado. Nesta figura, pode-se observar uma alta conversão do ácido oléico, em torno de 75%, com catalisador sem sulfato. Neste caso, a temperatura influenciou na ativação dos sítios ácidos do catalisador, aumentando a conversão.

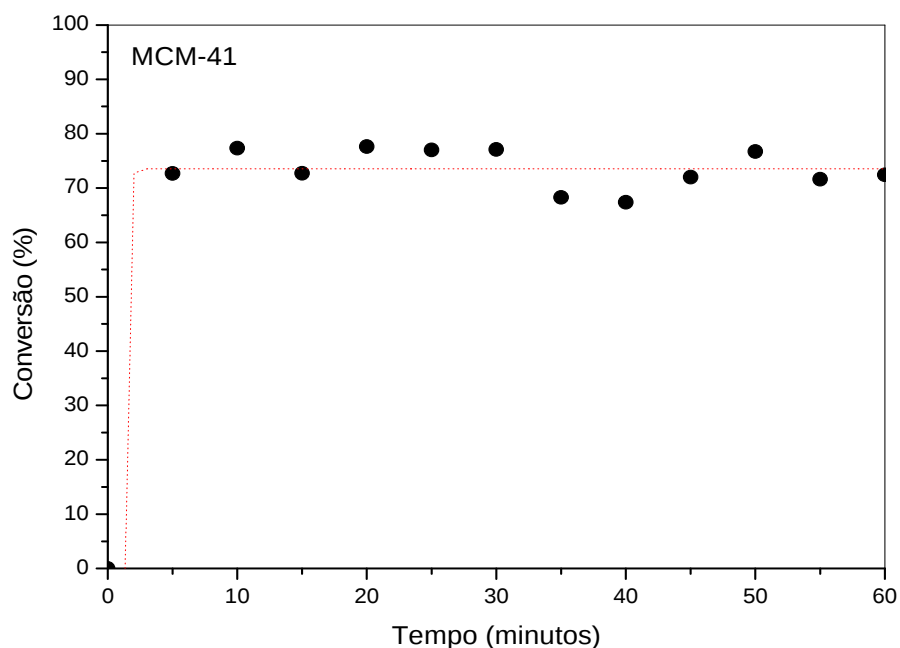


Figura 5.12 - Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 45°C, utilizando catalisador MCM-41.

Ao utilizar o catalisador sulfatado com solução de concentração 0,2M, como mostra a figura 5.13, foi observado um aumento na conversão do ácido oléico, aproximadamente 78%, mantendo-se nesta conversão ao longo da reação. São obtidos pontos de conversão mais próximos a curva, mostrando uma cinética mais estável.

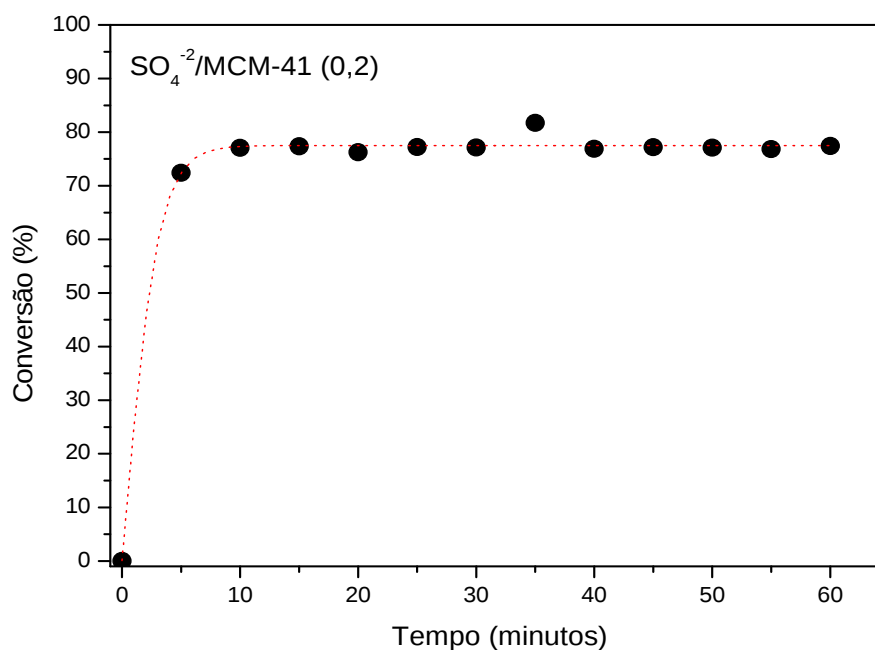


Figura 5.13 - Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 45°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,2 M.

Na figura 5.14, foi observado que a curva de conversão do ácido oléico em função do tempo, a 45°C, utilizando o catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,4 M, apresentou comportamento similar à curva mostrada para a reação utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,2 M, porém, com menor conversão do ácido oléico (74%).

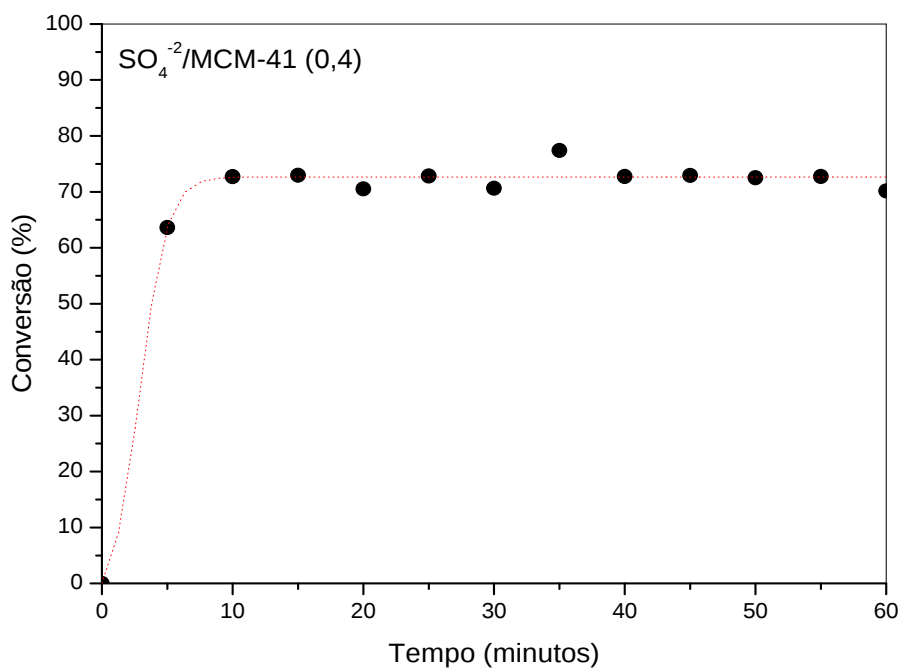


Figura 5.14 - Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 45°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,4 M.

As Figuras 5.15 e 5.16 apresentam as curvas de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 45°C, utilizando o catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,6 e 0,8M, respectivamente. Na figura 5.15 pode-se notar que os pontos experimentais obtidos se encontram muito dispersos, mostrando uma cinética mais instável na concentração de sulfato 0,6M. Na figura 5.16, foi observada alta conversão do ácido oléico, em torno de 80% ao longo da reação, sendo esta a maior conversão obtida na temperatura de 45°C.

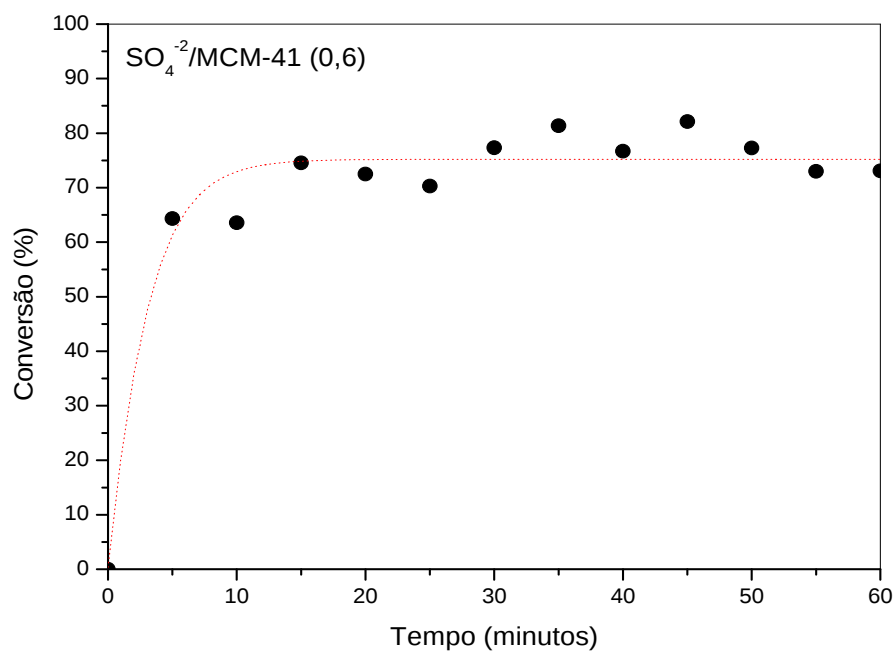


Figura 5.15 - Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 45°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,6 M.

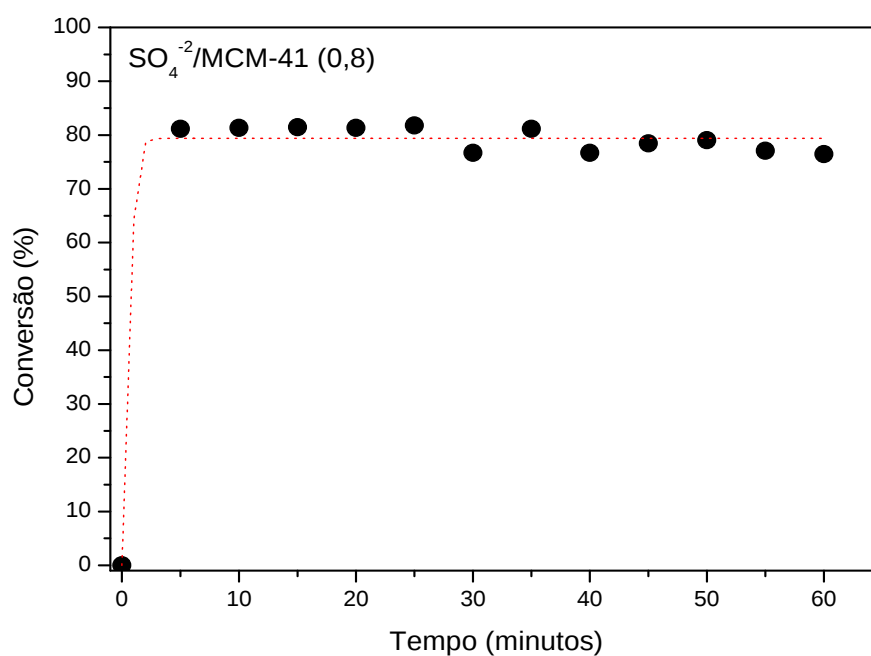


Figura 5.16 - Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 45°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,8 M.

A Figura 5.17 apresenta um comparativo das conversões de ácido oléico obtidas nas reações utilizando o catalisador sulfatado com solução de concentração 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8M, a 45°C.

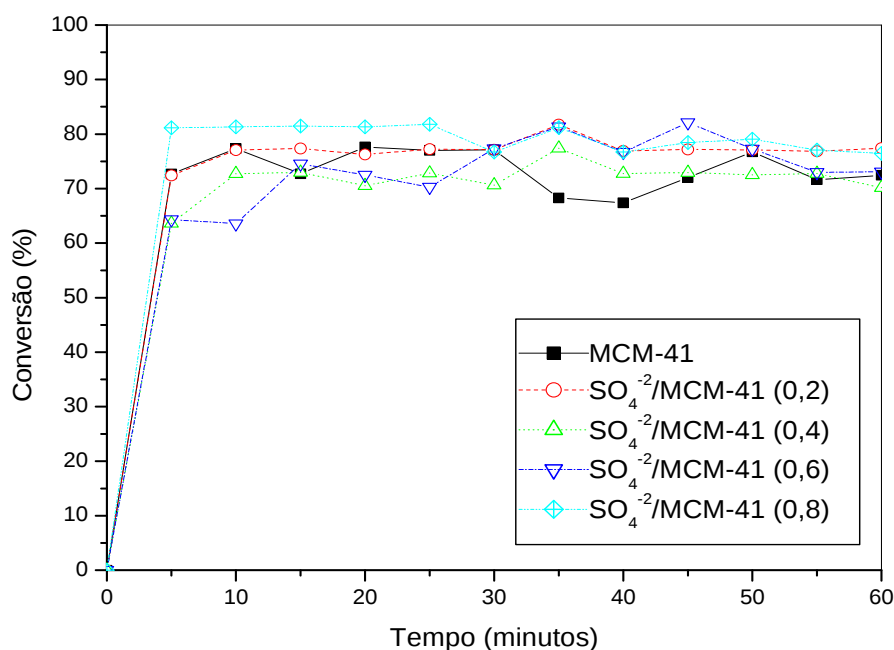


Figura 5.17 - Gráfico comparativo das conversões de ácido oléico obtidas nas reações utilizando o catalisador sem sulfato e sulfatado com solução de concentração 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8M, a 45°C.

Neste gráfico, pode-se observar que as reações ocorridas nas concentrações de sulfato utilizadas, apresentaram conversões próximas, isso nos mostra que a conversão, neste caso, foi mais dependente da temperatura e menos dependente do aumento da adição de sulfato.

As figuras 5.18 e 5.19 apresentam a curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 60°C, utilizando o catalisador MCM-41 sem sulfato e sulfatado a 0,2M, respectivamente.

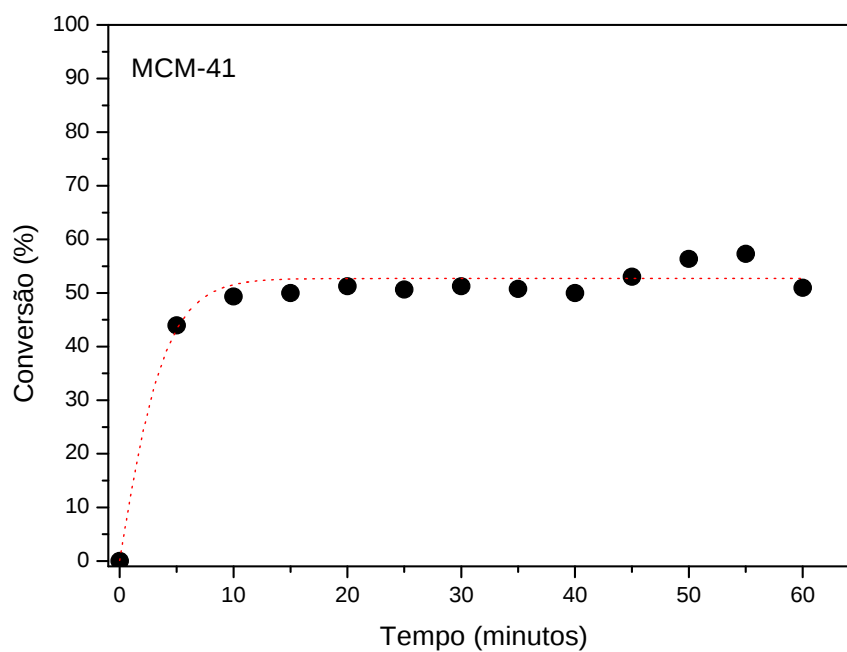


Figura 5.18 - Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 60°C, utilizando catalisador MCM-41.

Na Figura 5.18 foi observada uma conversão do ácido oléico de aproximadamente 50%. Após 40 minutos de reação, a conversão atinge 55%. Quando o catalisador foi sulfatado com solução 0,2M, apresentou maior conversão do ácido oléico ao longo da reação, como mostra a figura 5.19, com conversão do ácido oléico em torno de 70%, mantendo conversão estável após 20 minutos de reação.

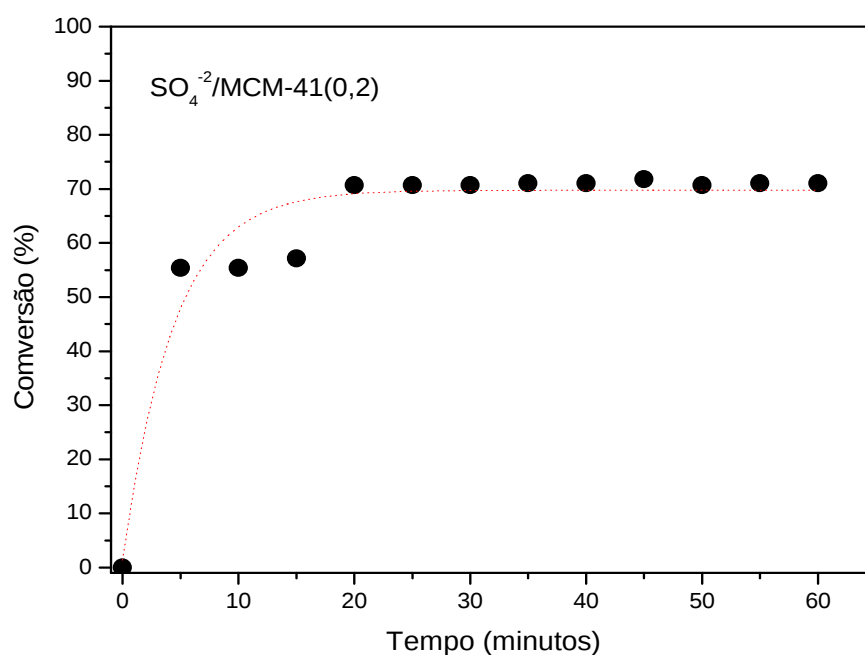


Figura 5.19 - Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 60°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,2M.

A Figura 5.20 apresenta curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 60°C, utilizando o catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,4M. Nesta figura, são observados pontos dispersos ao longo da reação e conversão em torno de 65% após 40 minutos de reação.

Na figura 5.21, pode-se observar uma curva de conversão com comportamento similar ao apresentado na figura 5.20, com estabilidade de conversão após 35 minutos de reação, em torno de 65%.

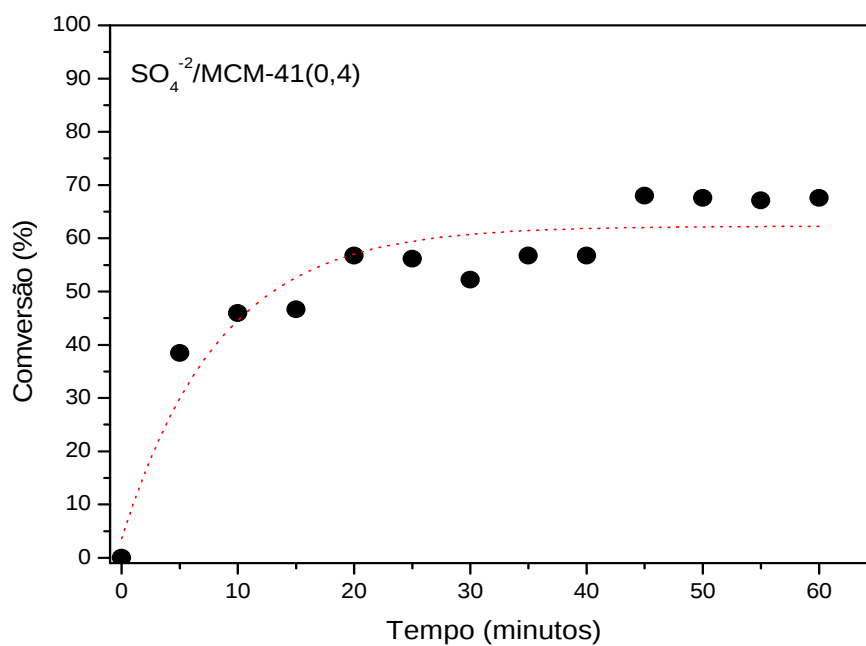


Figura 5.20 - Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 60°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,4M.

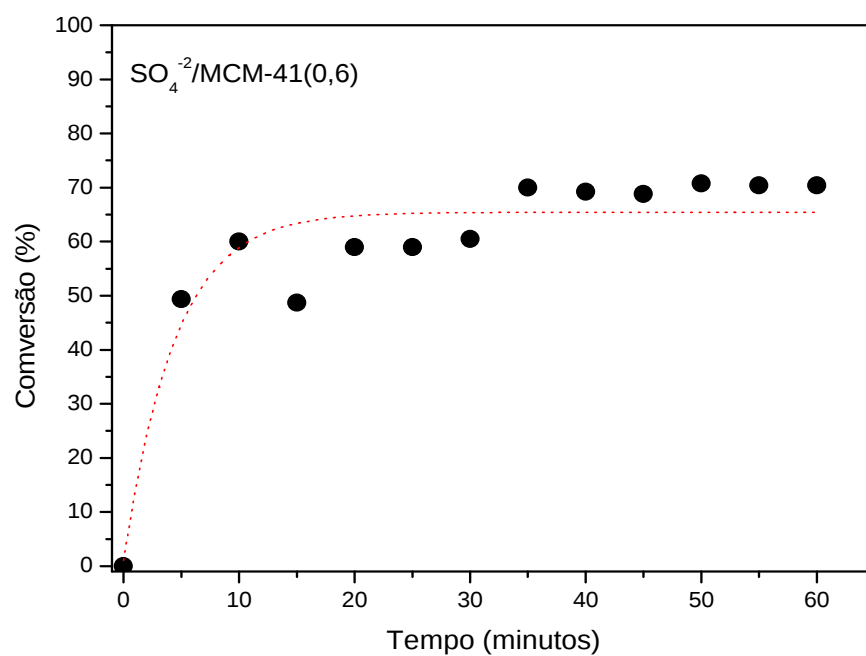


Figura 5.21- Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 60°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,6 M.

A Figura 5.22 apresentou a menor conversão do ácido oléico ao longo do tempo, com aproximadamente 25% de conversão, a 60°C. A adição de solução de sulfato em maior concentração e o aumento da temperatura (60°C) ocasionou um excesso de acidez na superfície do catalisador, interferindo na conversão do ácido oléico.

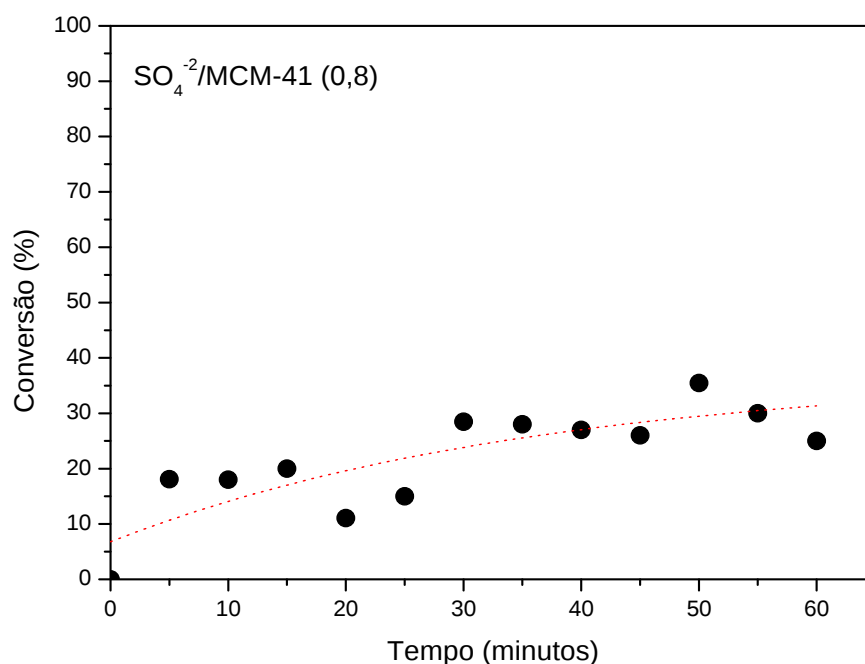


Figura 5.22 - Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 60°C, utilizando catalisador MCM-41 sulfatado com solução de concentração 0,8 M.

Como observado nas Figuras 5.7 a 5.22, na maioria dos casos, a conversão tende a estabilizar aproximadamente após 10 minutos de reação. Assim, para efeito comparativo, foram estimadas as conversões médias para cada catalisador levando em consideração a linha de estabilização após 10 minutos de reação, obtida através de uma curva de tendência sigmoide. A Tabela 5.2 apresenta as conversões médias após 10 minutos de reação. Os dados de conversão em função da temperatura de reação e concentração da solução de sulfatação foram interpolados numericamente, gerando uma matriz 100 por 100 pontos, através do método de Kriging (Davis, 1986), gerando assim a superfície de resposta e sua respectiva curva de nível (Figuras 5.23 e 5.24), que relacionam a conversão em função da temperatura de

reação e concentração da solução de sulfatação. Os gráficos foram feitos utilizando o software Microcal Origin® versão 7.0, e, foi observado então que este pacote computacional foi satisfatório para análise dos dados e possibilitou a determinação de pontos e/ou regiões de máximos e mínimos da variável resposta (conversão). A técnica de Kriging assume que os dados recolhidos de uma determinada população se encontram correlacionados no espaço. Como exemplo, podemos citar: se em uma reserva mineral, a concentração de Zinco num ponto P é X%, é muito provável que se encontrem resultados muito próximos de X%, quanto mais próximos se estiver do ponto P (princípio da geoestatística). Porém, a partir de determinada distância de P, certamente não se encontrarão valores aproximados de X% porque a correlação espacial pode deixar de existir. Assim, o objetivo do Kriging é calcular um valor real desconhecido de uma função f em um ponto x^* , dados os valores da função em outros pontos $X_1, \dots, X_n$.

Tabela 5.2 – Dados de conversão em função da temperatura de reação e concentração da solução de sulfatação.

Temperatura (°C)	Conc. da solução (M)	Conversão (%)
30	0	52,0
30	0,2	53,0
30	0,4	55,0
30	0,6	40,0
30	0,8	54,0
45	0	75,0
45	0,2	78,0
45	0,4	74,0
45	0,6	76,0
45	0,8	80,0
60	0	55,0
60	0,2	70,0
60	0,4	62,0
60	0,6	65,0
60	0,8	25,0

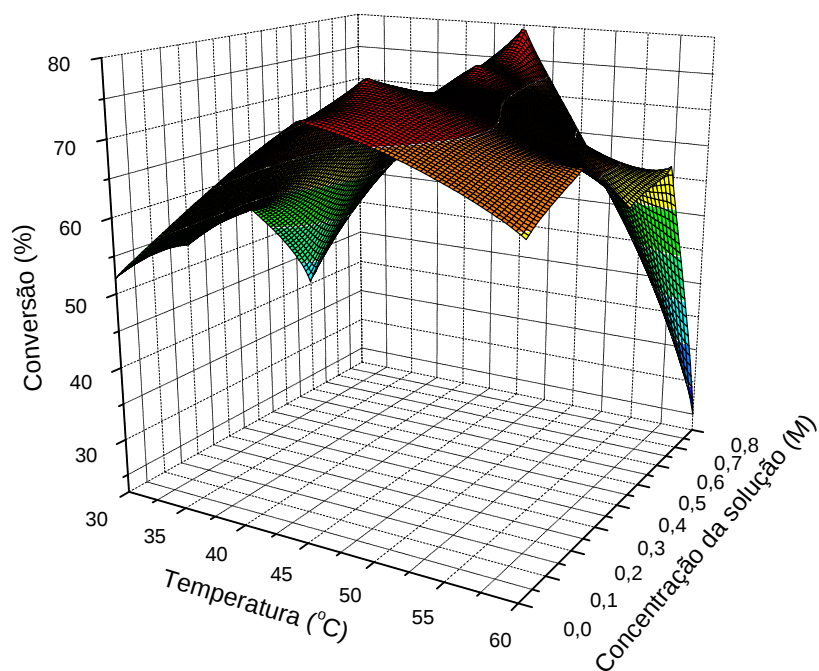


Figura 5.23 - Conversão do ácido oléico em função da temperatura de reação e concentração da solução de sulfatação.

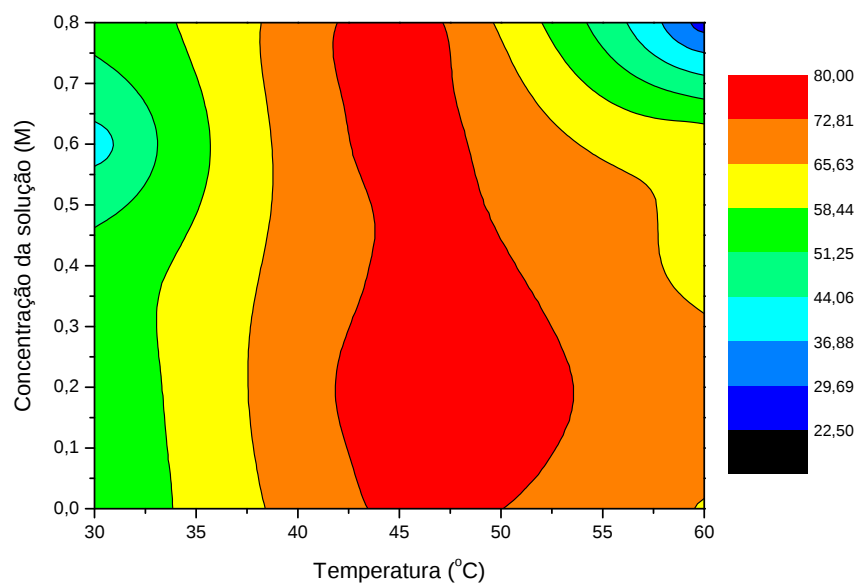


Figura 5.24 - Curva de nível mostrando a conversão do ácido oléico em função da temperatura de reação e concentração da solução de sulfatação.

Como se pode observar nas Figuras 5.23 e 5.24, os melhores resultados de conversão ocorreram na temperatura de 45°C, porém não houve uma variação muito significativa com a concentração de sulfato na solução de impregnação. Foi observado que o catalisador sulfatado com solução 0,8M apresentou maior conversão do ácido oléico ao longo da reação, com aproximadamente 80% de ácido convertido. De acordo com os resultados obtidos a 60°C, o catalisador sulfatado a 0,2M apresentou maior conversão do ácido oléico ao longo do tempo. Comparando as temperaturas de 30, 45 e 60°C, nota-se que nas temperaturas de 30 e 45°C é necessária uma maior concentração de sulfato para obter uma maior conversão. O que não se observou nas amostras reagidas a 60°C, onde na concentração de 0,8M, obteve-se uma menor conversão. Estes dados mostram então que a atividade catalítica é bastante sensível à temperatura de reação, sendo isso atribuído, possivelmente, à temperatura estar influenciado na ativação dos sítios ácidos do catalisador, pressupondo que nas temperaturas de 30 e 45°C, isto ocorra de forma mais efetiva.

5.2.2. Reações utilizando ZrO_2 sulfatada

A fim de comparar os resultados obtidos dos testes catalíticos de esterificação de ácido oléico sobre os catalisadores mesoporosos tipo MCM-41 sulfatados, testes adicionais foram realizados utilizando a ZrO_2 sulfatada como catalisador de referência. As Figuras 5.25 a 5.29 foram obtidas na temperatura de 30°C. A ZrO_2 naturalmente apresenta características ácidas, dependendo das condições de síntese e tratamentos conferidos ao mesmo. Quando é feita impregnação ácida, este catalisador pode tornar-se superácido (Araujo, 2002), sendo considerado um catalisador clássico em reações ácidas pelo seu excelente desempenho.

As Figuras 5.25 a 5.29 mostram as curvas de conversão em função do tempo. De acordo com os resultados obtidos, o catalisador na forma sulfatada, apresentou atividade na conversão do ácido oléico ao longo do tempo. O ZrO_2 sem sulfato apresentou conversão média de 90 % e após a sulfatação, as conversões ficaram em torno de 86, 83, 84 e 85 %, para o ZrO_2 obtido através de impregnação

com soluções de ácido sulfúrico de concentrações 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8M, respectivamente.

A melhor conversão ocorreu para a reação com ZrO_2 sem sulfato (90%), como mostra a figura 5.25, a pressão ambiente e a baixa temperatura (30°C).

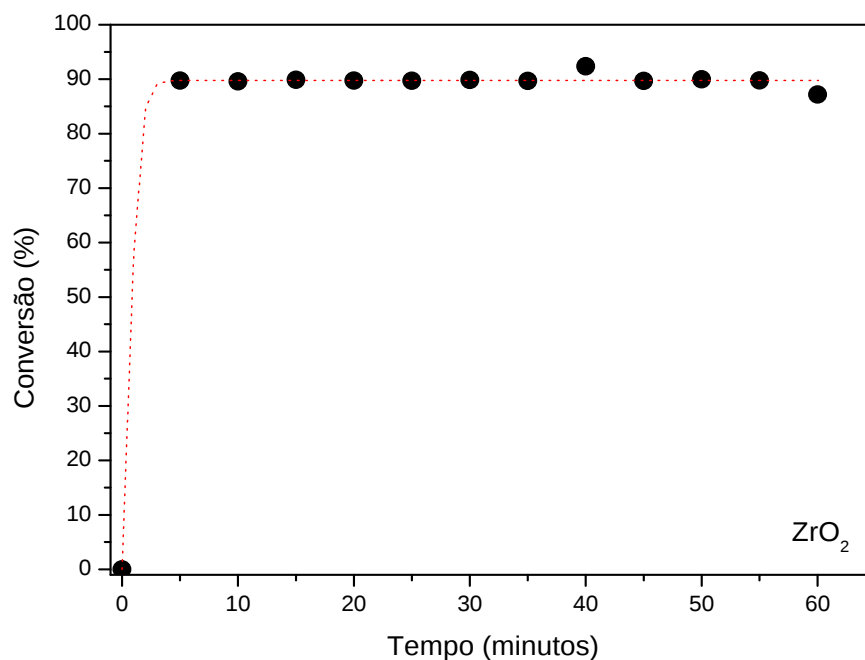


Figura 5.25 - Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C , utilizando catalisador ZrO_2 .

Por se tratar de um catalisador superácido na forma sulfatada, o aumento na concentração de sulfato na solução de impregnação não aumentou a conversão, pois, neste caso, o ZrO_2 não necessitou de um aumento de acidez em sua superfície. As figuras 5.26 a 5.29 apresentam as curvas de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C , utilizando o catalisador ZrO_2 sulfatada com solução de concentração 0,4; 0,6 e 0,8M. Nestas figuras, as curvas de conversão apresentam comportamentos semelhantes, com conversões um pouco abaixo do apresentado para a reação com ZrO_2 sem sulfato.

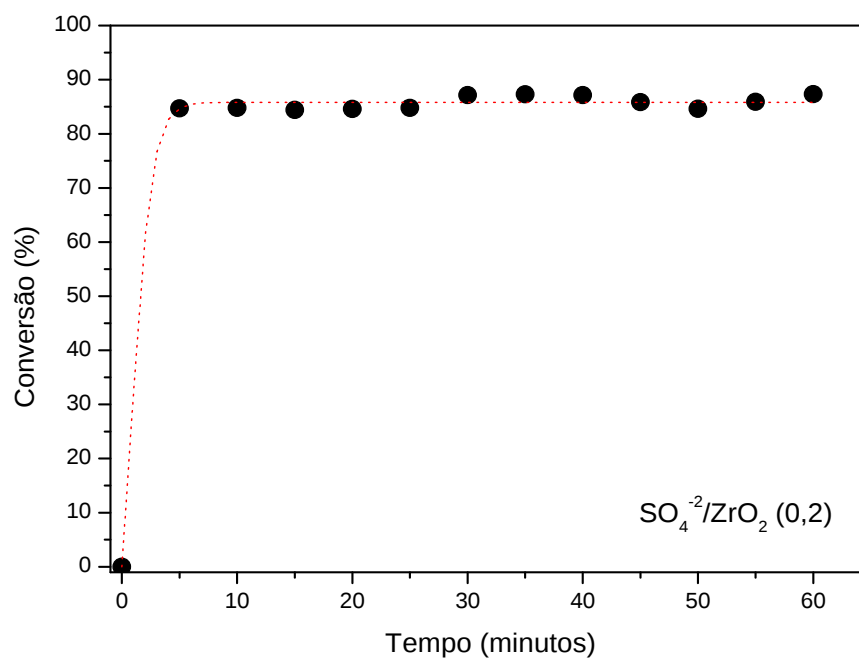


Figura 5.26 - Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando catalisador ZrO_2 sulfatado com solução de concentração 0,2M.

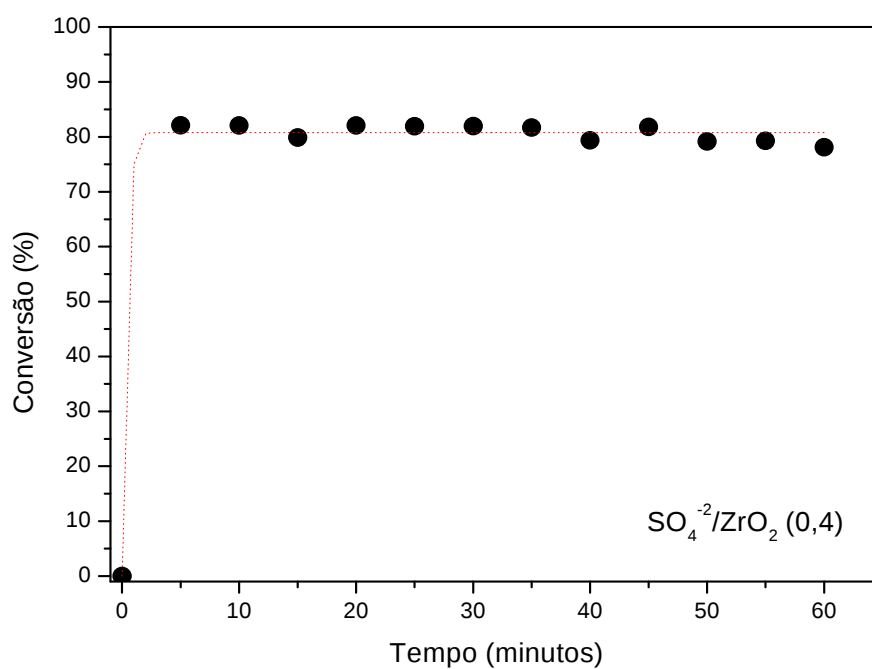


Figura 5.27 - Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando catalisador ZrO_2 sulfatado com solução de concentração 0,4M.

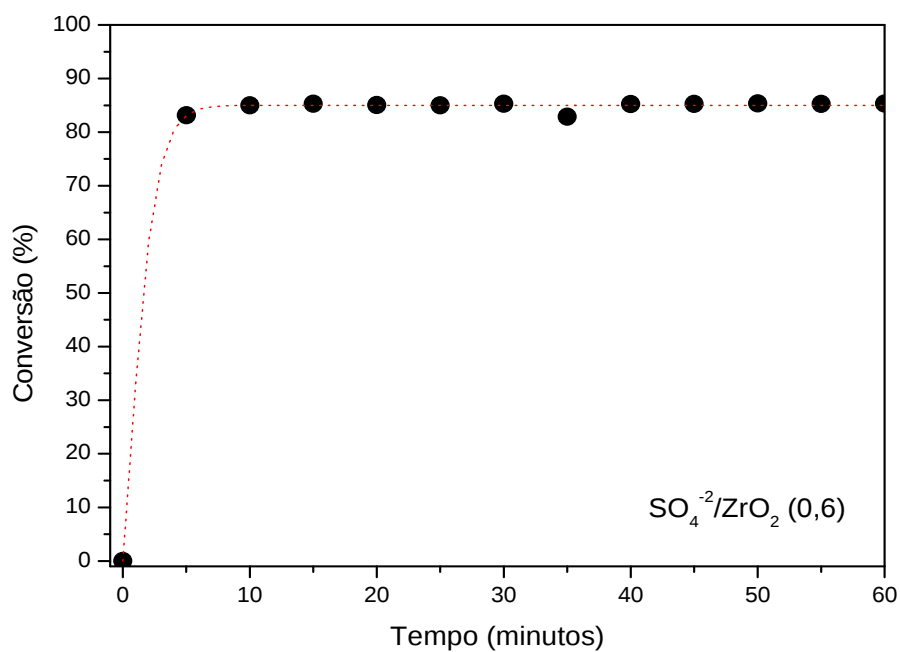


Figura 5.28 - Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando catalisador ZrO_2 sulfatado com solução de concentração 0,6M.

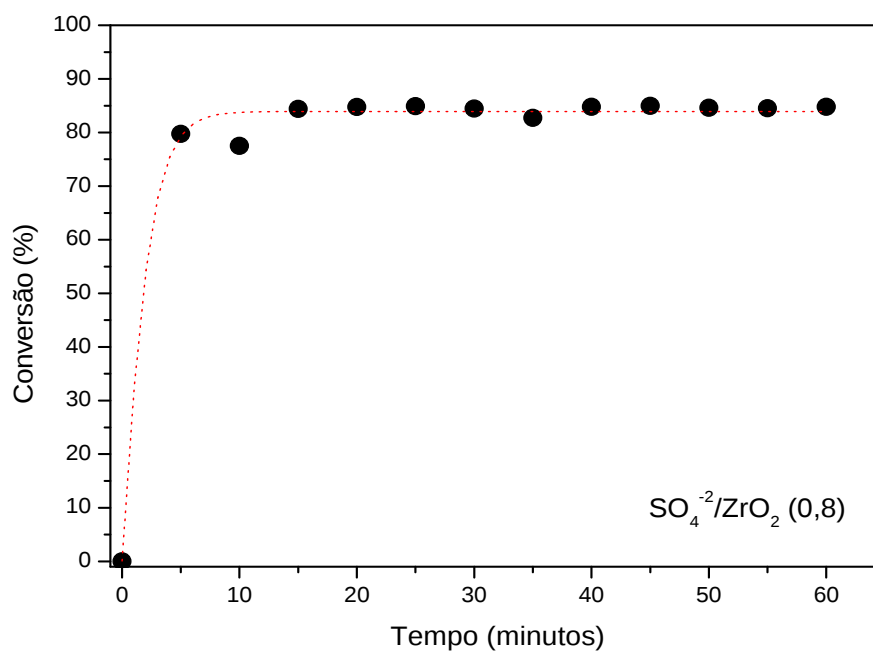


Figura 5.29 - Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando catalisador ZrO_2 sulfatado com solução de concentração 0,8M.

A Figura 5.30 apresenta um comparativo das conversões de ácido oléico obtidas nas reações utilizando o catalisador sulfatado com solução de concentração 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8M, a 30°C.

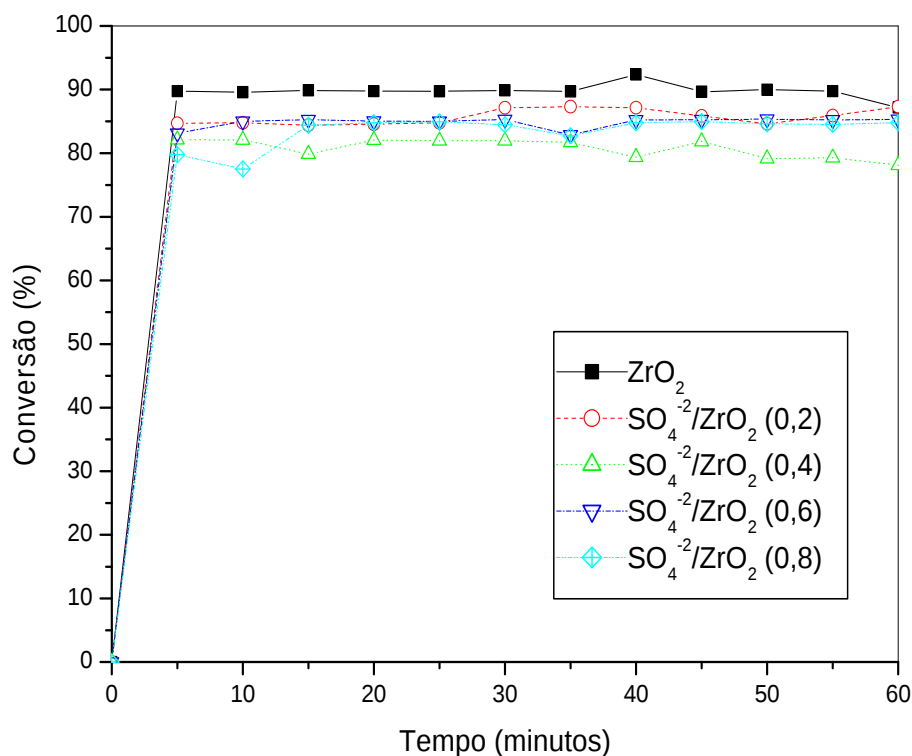


Figura 5.30 - Gráfico comparativo das conversões de ácido oléico obtidas nas reações utilizando ZrO_2 sem sulfato e sulfatado com solução de concentração 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8M, a 30°C.

A conversão obtida do MCM-41 a 45°C na concentração de sulfato a 0,8M (melhor conversão apresentada para esta temperatura), apresentou conversão do ácido oléico próximo ao resultado obtido para a ZrO_2 , na mesma concentração de sulfato.

Comparando os resultados obtidos com o catalisador MCM-41 e os resultados obtidos com ZrO_2 , pode-se comprovar que realmente se faz necessária a adição de sulfato ao catalisador MCM-41 para se obter conversões mais altas e mais próximas da ZrO_2 .

5.2.3. Reações utilizando Nb_2O_5 sulfatado

Assim como a ZrO_2 sulfatada, testes adicionais de esterificação de ácido oléico a 30°C foram realizados sobre o Nb_2O_5 sulfatado e puro. As Figuras 5.31 a 5.35 mostram as curvas de conversão em função do tempo. No caso dos catalisadores de nióbio, podemos observar que o processo de sulfatação aumenta consideravelmente a atividade catalítica em relação ao Nb_2O_5 puro. O Nb_2O_5 puro apresentou conversão média de 50 % e após a sulfatação, as conversões aumentaram para 65, 67, 72 e 48 %, para o Nb_2O_5 obtido através de sulfatação com soluções de ácido sulfúrico de concentrações 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 M, respectivamente.

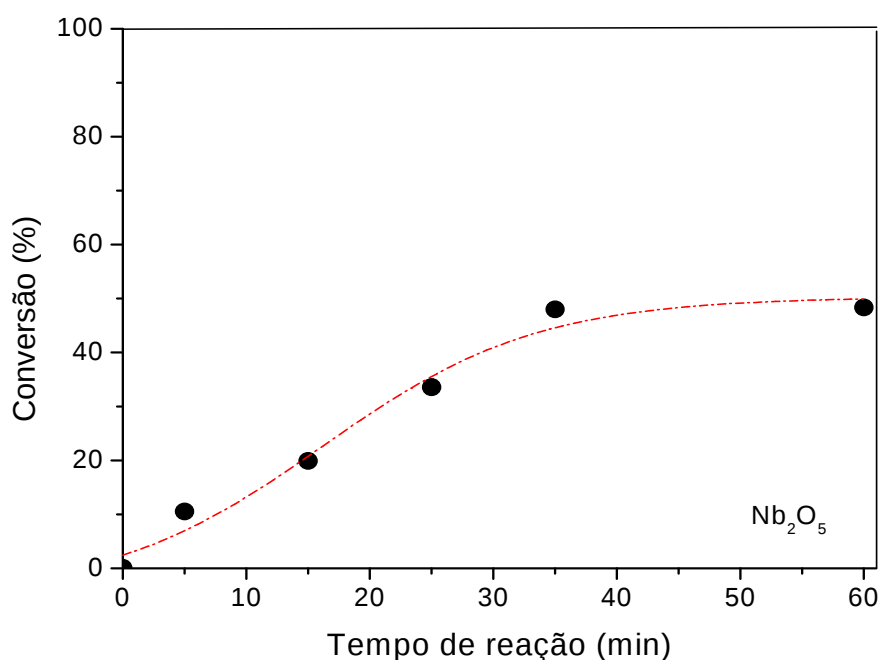


Figura 5.31- Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico a 30°C utilizando catalisador Nb_2O_5 .

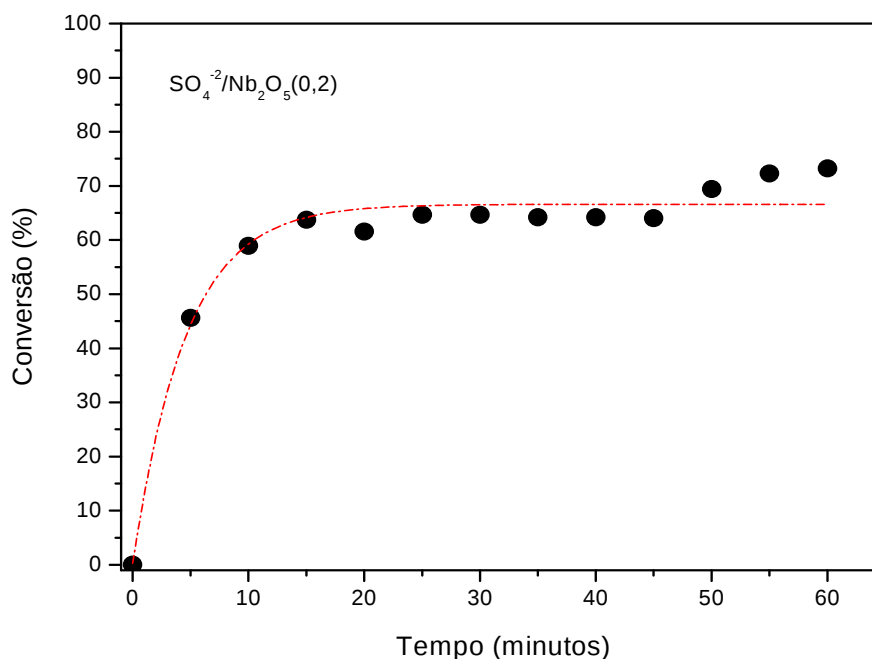


Figura 5.32- Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico a 30°C utilizando catalisador Nb_2O_5 sulfatado com solução de concentração 0,2M.

Através das Figuras 5.31 e 5.32 pode-se notar que a impregnação do catalisador com solução de sulfato a 0,2M melhorou a conversão do ácido oléico em comparação a reação com catalisador sem sulfato, com uma conversão em torno de 65% para o catalisador sulfatado, logo nos primeiros minutos de reação.

A figura 5.33 apresenta a curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando o catalisador Nb_2O_5 sulfatado com solução de concentração 0,4M. Nesta figura, nota-se um aumento progressivo na conversão ao longo do tempo de reação que se estabiliza após 30 minutos, alcançando uma conversão próxima a obtida para o catalisador sulfatado a 0,2M.

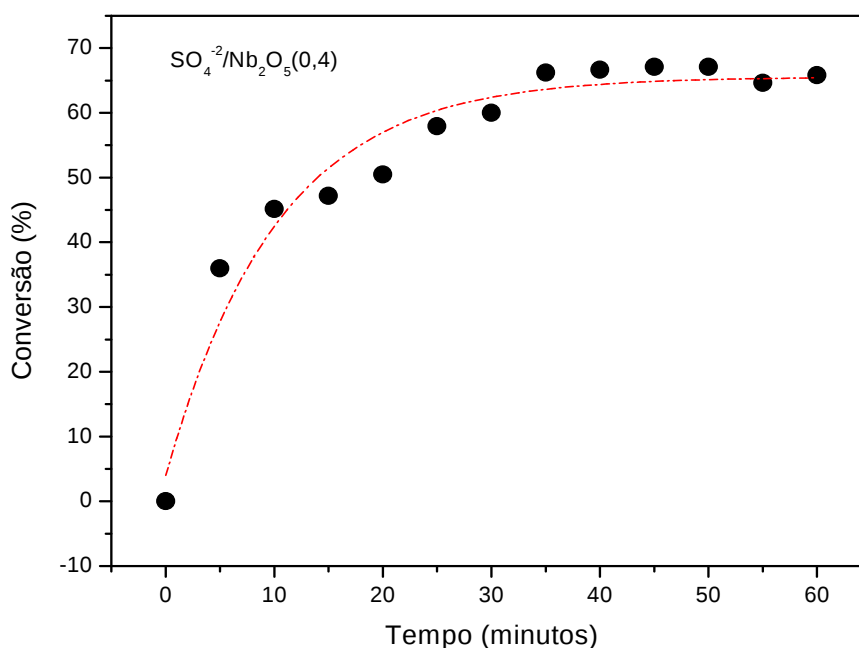


Figura 5.33- Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico a 30°C utilizando catalisador Nb_2O_5 sulfatado com solução de concentração 0,4M.

A Figura 5.34 apresenta a curva de conversão em função do tempo de ácido oléico, a 30°C, utilizando o catalisador Nb_2O_5 sulfatado com solução de concentração 0,6M. Nesta figura, observa-se uma estabilização na conversão após 20 minutos de reação, com conversão em torno de 70%.

Na figura 5.35, a adição de solução de sulfato com concentração 0,8M, gerou um excesso de acidez na superfície do catalisador, interferindo na conversão do ácido oléico.

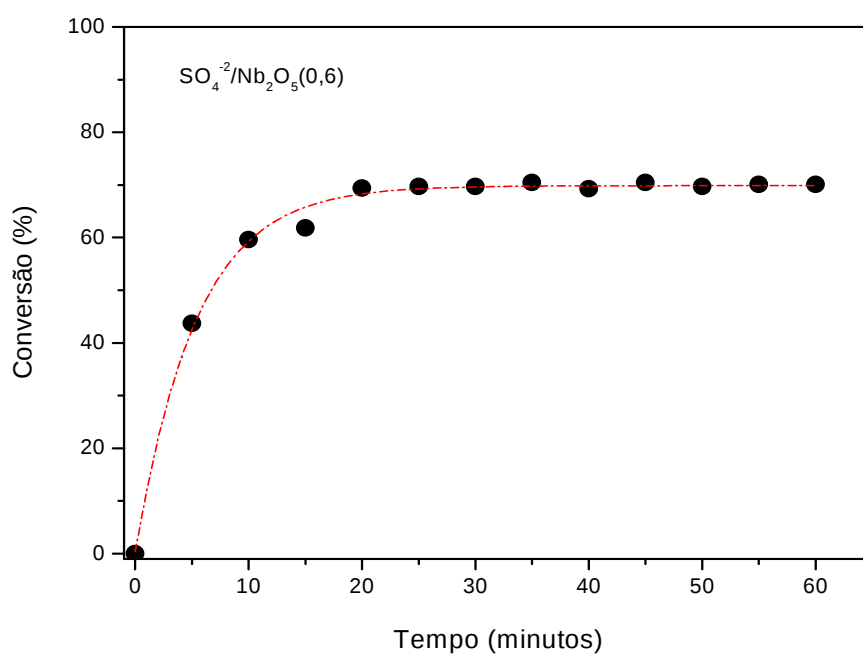


Figura 5.34. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico a 30°C utilizando catalisador Nb₂O₅ sulfatado com solução de concentração 0,6M.

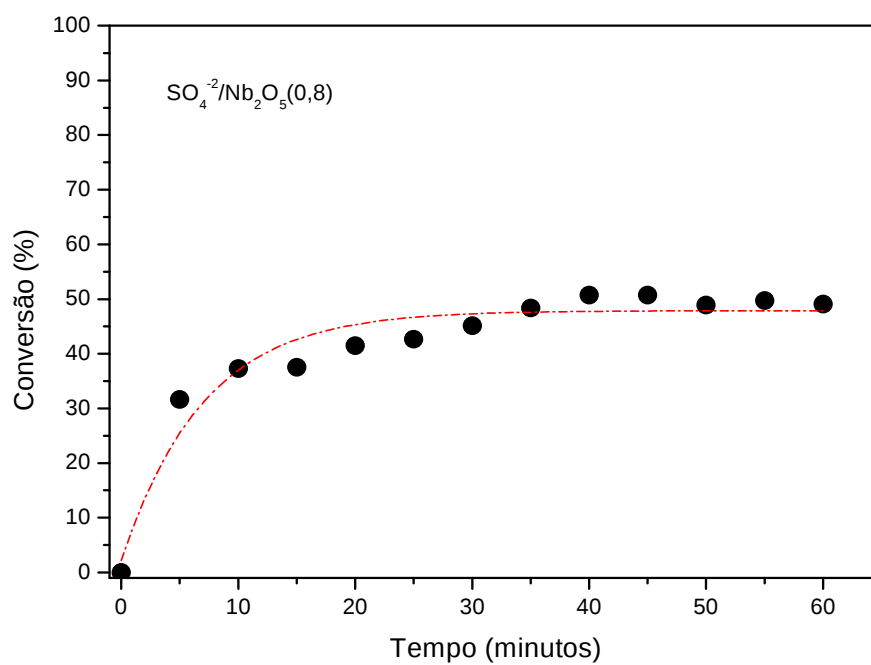


Figura 5.35. Curva de conversão em função do tempo de ácido oléico a 30°C utilizando catalisador Nb₂O₅ sulfatado com solução de concentração 0,8M.

A Figura 5.36 mostra um comparativo entre as conversões após 10 minutos, das amostras de MCM-41, ZrO_2 e Nb_2O_5 sulfatados. Como se pode observar, a ZrO_2 a 30°C apresentou melhores resultados, seguido pelo MCM-41 a 45°C . O Nb_2O_5 a 30°C e MCM-41 a 60°C apresentaram resultados similares, na concentração de 0,4 M. O MCM-41 a 30°C não apresentou desempenho satisfatório, porém, quando aumentada a temperatura, houve um aumento da conversão. Esses resultados mostram que o MCM-41 foi bastante promissor nas reações de esterificação, e, que o estudo da sua reatividade pode ser de grande importância para que este apresente níveis de conversão iguais ou superiores aos catalisadores de referência. Esta melhoria estaria atribuída ao aumento dos sítios ácidos superficiais, através de outros tratamentos, como, por exemplo, a incorporação de alumínio na estrutura mesoporosa, seguido de sulfatação (Kresge et al., 1992).

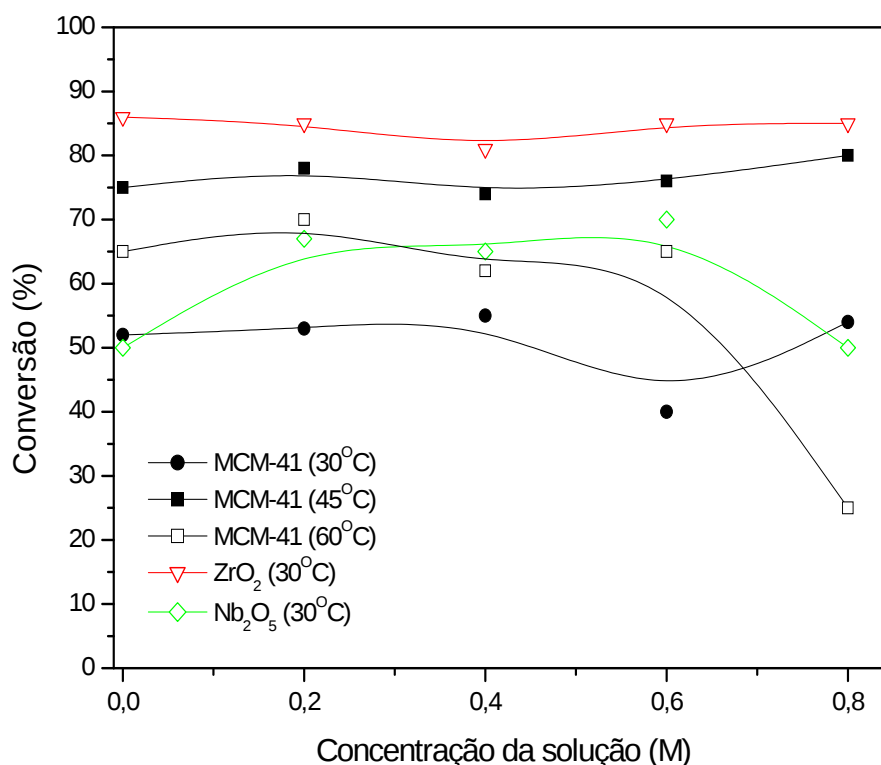


Figura 5.36. Gráfico comparativo das conversões de ácido oléico sobre diferentes catalisadores após 10 min.

6.0. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram apresentados resultados experimentais sobre a síntese, caracterização e comportamento catalítico de séries de catalisadores sulfatados tipo MCM-41, ZrO_2 e Nb_2O_5 , frente à reação modelo de esterificação etílica de ácido oléico.

Através de síntese hidrotérmica, com ajuste diário de pH, foi sintetizado com sucesso o material mesoporoso tipo MCM-41;

Através de análises de difração de raios-X, foi observado que o material na forma calcinada foi obtido com alto grau de ordenação hexagonal, exibindo o difratograma típico do MCM-41. Dessa forma o método de calcinação foi efetivo na remoção total das espécies CTMA⁺ sem comprometer estruturalmente o MCM-41;

Com base nas análises de espectroscopia na região do infravermelho médio, foi possível identificar as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do direcionador (CTMA⁺) e grupos funcionais inorgânicos referentes à estrutura do MCM-41;

As análises via FT-IR, evidenciaram a total remoção da molécula direcionadora CTMA⁺, após a calcinação, pelo desaparecimento das bandas típicas desse composto orgânico (2350 - 3000, 1450 - 1420, 1480 - 1490 e 955 - 965 cm^{-1}).

As análises de FT-IR também evidenciaram a presença dos grupos sulfato ligados na superfície do MCM-41, pelo aparecimento das bandas vibracionais em 850-880, 650-610 e 1215-1125 cm^{-1} .

As reações de esterificação mostraram-se bastante eficientes, já que estas foram realizadas a pressão ambiente e a baixas temperaturas, alcançando conversões relativamente altas.

De acordo com os resultados obtidos, nas temperaturas estudadas de 30°C, 45°C e 60°C, a adição de sulfato na superfície dos catalisadores melhorou sua atividade catalítica em relação aos suportes puros.

Os catalisadores MCM-41 sulfatados, obtidos via impregnação com soluções de diferentes concentrações, mostraram-se promissores nas reações de esterificação de ácido oléico. Os melhores resultados de conversão ocorreram na temperatura de 45°C, com concentração na solução de impregnação de 0,8M.

6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nas técnicas empregadas e resultados obtidos nesse trabalho, podemos sugerir para trabalhos futuros:

- Estudar a influência de outros tipos de catalisadores mesoporosos, como, por exemplo, MCM-41 contendo alumínio na estrutura;
- Estudar a regeneração dos catalisadores e seu reuso em outras bateladas de reação;
- Caracterizar os catalisadores sulfatados por outras técnicas, como por exemplo, análise térmica, visando obter correlações para a estrutura e a reatividade desses catalisadores;
- Variar outras condições experimentais, tais como: tipo de ácido carboxílico e razão molar ácido/álcool;
- Estimar conversão e caracterizar os produtos de reação através de cromatografia gasosa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAUJO, A. S.; AQUINO, J.M.F.B.; SOUZA, C.D.R.; SOUZA, M.J.B. Isopropanol dehydration over nanostructured sulfated MCM-41, Federal University of Rio Grande do Norte, Department of chemistry, Rio Grande do Norte, Brazil, 2002.

ARAUJO, S. A.; IONASHIRO, M. FERNANDES JR., V. J.; ARAUJO, A. S. Thermogravimetric investigations during the synthesis of silica-based MCM-41, J. Therm. Anal. Calorim., v. 64, p. 801, 2001.

ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M. Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis, Thermochim. Acta, v. 175, p. 363, 2000.

AUVRAY, X.; PEPIPAS, C.; ANTHORE, R.; RICO, I.; LATTES, A. X-ray Study of mesophases of cetyltrimethylammonium bromide in water, formamide and glycerol, J. Phys. Chem., v. 93, p. 7458, 1989.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, Y. B.; SCHELENKER, I. L. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates, J. Am. Chem. Soc., v. 114, p.10843, 1992.

CAMARGOS, R.R.S. Avaliação da viabilidade de se produzir biodiesel através da transesterificação de óleo de grãos de café defeituosos, Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2005.

CIOLA, R. Fundamentos da Catálise: 1ª Ed., São Paulo, p.7-15, 1981.

CORMA, A. Inorganic Solid Acids and their use in hydrocarbon reactions, Chem. Rev., v. 95, p. 559-624. 1995.

DAVIS, J. C. Statistics and Data Analysis in Geology: John Wiley & Sons, Inc. Second edition, pp. 383, 1977.

DIAS, A.R. Catálise e catalisadores, Revista “Ciência, Tecnologia e Sociedade”, Portugal, 1998.

FABIANO, D. P.; ROSA, C. A.; MARCINIUK, L.L.; CARDOSO, D. Simulação da Reação de Esterificação para Obtenção do Biodiesel, LadeBio – Laboratório de Biodiesel –Laboratório de Catálise – LabCat - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2007.

FACCIO, C. Estudo da produção de ésteres etílicos a partir da alcoólise de óleos vegetais, Dissertação de Mestrado, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - URI- campus do Erechim, RS, 2004.

FASOLO, W. V. Peneiras Moleculares MCM-41 Apresentando Propriedades Ácidas Obtidas Por Várias Técnicas, Dissertação de Mestrado, Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2006.

FELIX, P. H.D.; LIMA, L.C.; MARIA, W.N. Caracterização do biodiesel derivado do óleo de soja pela rota etílica. 1 Departamento de Química – UEPB – Campina Grande/PB; 2 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFCG – Campina Grande/PB, 2006.

FERRARI, R.A; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja — taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa – PR, 2005.

FIROUZI, A.; MONIER, L. M.; BULL, T.; BESIER, P.; SIEGER P.; HUO, Q.; WALKER, J. A.; ZASADZINSKI, C.; GLINKA, J.; NICOL, D.; MARGOLESE,; STUCKY, G. D.; CHMELKA, B. F., Science, v. 267, p. 1138, 1995.

FORMOSO, M. L. L.; TRESCASES, J. J.; DUTRA, C. V.; GOMES, C. B., Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia, São Paulo: Edgard Blücher, 1985.

GARCIA, C. M. Transesterificação de Óleos Vegetais, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, - SP, 2006.

HO, S.; CHOU, T.C. The role of anion in the preparation of nickel catalyst detected by TPR and FT-IR spectra, Ind. Eng. Chem. Res., v. 34, p. 2279, 1995.

HOLANDA, A. Caderno de Altos Estudos, Biodiesel e Inclusão Social, Brasília, 2004.

INNOCENTINI, M. D. M. Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Ribeirão Preto-UNAERP. Ribeirão Preto, 2007.

JULIATO, A. Análise da Influencia de Diferentes Misturas de Biodiesel no Desempenho e Emissões de Poluentes de um Motor Diesel Agrícola, Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2006.

KAWI, S.; LAI, M. W. supercritical fluid extraction of surfactant template from MCM-41. Chem. Comm., v.56, p.1407, 1998.

KIM, J. M.; RYOO, R. Synthesis and pore size control of cubic mesoporous silica SBA-1. Chem. Mater., v. 11, p. 487, 1999.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, v. 359, p. 710, 1992.

LIN, H. P.; MOU C. Y., Studies on mesoporous self-organizing aluminosilica, *J. Cluster Science*, v. 10, p. 271, 1999.

MACEDO, G. A.; MACEDO, JULIANA ALVES. Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. *Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, São Paulo, v. 32, p. 38-46, 2004.

MENDES, M. W. D. Obtenção de pós de Nb a partir da redução aluminotérmica com ignição por plasma, UFRJ, 2005.

NICOLAU, A.; NUCCI, A. M.; SAMIOS, D.; DENARDIN, E. L. G. ; PEDROTTI, F.; DALCIN, F. M. ; WOTTRICH, M.; URANGA, P. R. R.; NITSCHKE, W. K., Estudo preliminar da obtenção de Metil Ésteres de ácidos graxos por processos heterogêneos, Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2005.

OLIVEIRA, A; RANGEL, M. C.; FIERRO, J. L.G.; REYES, P.; OPORTUS, M. Efeito do cromo nas propriedades catalíticas da MCM-41, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador - Bahia, Brasil; Instituto de Catalisis y Petroleoquímica, Campus UAM, Cantoblanco, Madrid, Espanha; Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile, 2005.

PARENTE, E. JR.; BRANCO, P. T. C. Análise Comparativa entre etanol e metanol visando sua utilização como coadjuvante químico na produção de biodiesel, *Caderno de Altos Estudos, Biodiesel e Inclusão Social*, p. 83, Brasília, 2004.

PERIN, G.; SACHINI, M.; ÁLVARO, G.; WESTPHAL, E.; JACOB, R. G.; LENARDÃO, E. J., Catálise heterogênea na transesterificação de óleo de mamona e soja, Instituto de Química e Geociências – Laboratório de Síntese Orgânica Limpa – LASOL, Universidade Federal de Pelotas – UFPEL, Pelotas-RS, 2006.

SANTOS, R.T.P.; TAPANES, N. C. O.; JOÃO, R. R.; CRUZ, I.O.; CAMACHO, L.; MONTEIRO, R. S.; ANTUNES, O. A. C.; ARANDA, D. A. G., Esterificação Heterogênea para Produção de Biodiesel: Estudo Cinético, Greentec - Laboratorio de Tecnologia Verde - Escola de Química-Centro de Tecnologia - UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

SCHUCHARDT, U.; GARCIA, C.M.; TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L. L.. Depto. Química Inorgânica, Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2006.

SCHUCHARDT, U.; VARGAS, R.M.; GELBARD, G. J. *Mol. Catal.*, v. 99, p. 65, 1995.

SCHUCHARDT, U.; VARGAS, R.M.; GELBARD, G. J. Mol. Catal. v. 109, p. 37, 1996.

SCHUTH, F. Surface properties and catalytic performance of novel mesostructured oxides, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., v. 99, p. 1306, 1995.

SETTLE, F. Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry: USA, Prentice Hall, 1997.

SILVA, A. A.; SILVA, C. R.; FELIX, C. R. O; SANTOS, A. G.; CARVALHO, M. W. N. C. Síntese e caracterização do catalisador mesoporoso Mo/MCM-41 a ser utilizado na produção do biodiesel, UFCG, 2007.

SILVA, W. S. D. A Produção do Biodiesel e o Mercado de Créditos de Carbono: Ganhos Financeiros Adicionais Protegendo o Meio Ambiente, Cruz de Rebouças-Igarassú /PE, 2007.

VIANNA, F.C. Análise de ecoeficiência: avaliação do desempenho econômico ambiental do biodiesel e petrodiesel, Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de mestre em engenharia, São Paulo, 2006.

WUST, E. Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos, Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, Centro de Ciências Tecnológicas, da Universidade Regional de Blumenau – FURB. BLUMENAU, 2004.

ZELOBENCO, V. L.; HOLMES, S. M.; CUNDY, C. S.; DWYER, J. Synthesis of MCM-41 materials: na in situ FT-IR study, Microp. Mesop. Mat. v. 11, p. 83, 1997. ZHAO, X. S.; LU, M. G. Q.; MILLAR, G. J. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41, Ind. Eng. Chem. Res., v. 35, p. 2075, 1996.

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), 2008. Disponível em: <www.anp.gov.br/biocombustiveis/energia/biodiesel.asp> Acessado em 03/01/2009

Ambientebrasil, Disponível em: <www.ambientebrasil.com.br> Acessado em 22/10/2007.

Ambientebrasil, 2002. Disponível em: <www.ambientebrasil.com.br/.../energia/index.html&conteudo=./energia/artigos/oleo_vegetal.html> Acessado em 14/10/2007.

BARCZA, M. V., Processos Unitários Orgânicos, Esterificação, USP, 2003. <www.dequi.eel.usp.br/~barcza/Esterificacao.pdf> Acessado em 19/09/2007.

Grupo de Pesquisa em Engenharia de Custos (GPEC), Disponível em: <<http://br.geocities.com/gpechp/termoconversao.htm>> Acesso em: 20/05/2007.

JETBIO, Historia do Biodiesel, 2007

<www.jetbio.com.br/destaque_02.asp - 12k> Acessado em: 12/10/2007

MENDONÇA, B. Agencia Brasil, 2006, Disponível em:

<www.agenciabrasil.gov.br/noticias/2006/12/23/materia.2006-12-23.6115763026/view - 26k > Acessado em 31/03/2008.

NETMORGG - Representações de Usinas de Biodiesel, 2005

Disponível em <www.jcvirtual.com.br/netmorgg/biodiesel.htm - 13k > Acessado em 06/01/2008

Perspectiva para o Biodiesel no Brasil, CENA, USP, Disponível em:

<www.cori.unicamp.br/foruns/energia/evento5/Sandra.ppt>. Acessado em 15/02/2008

PLÁ, J.A. Histórico do biodiesel e suas perspectivas, 2003. Disponível em:

<www.ufrgs.br/decon/publionline/textosprofessores/pla/hist_rico.doc> Acessado em 23/09/2007

Processo de Produção de Biodiesel, 2007. Disponível em:

www.biodieselbr.com/biodiesel/processo-producao/biodiesel-processo-producao.htm - 35k Acessado em 23/09/2007.

Produção e Uso de Biodiesel Etílico na UEPG, Disponível em:

<<http://ivig.coppe.ufrj.br/doc/cnpq1.pdf> →> Acessado em 22/11/2007

Química.com.br, Disponível em:

<www.quimicaederivados.com.br/revista/qd413/analise_instrumental1.htm> Acessado em 22/12/2008.

Revista Biodieselbr, Disponível em:

<www.Biodieselbr.com> Acessado em 29/09/2007.

Revista Biodieselbr, Disponível em:

<<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/oleos-vegetais-biodiesel-brasil.htm>>. Acessado em 22/10/2007.

Revista Biodieselbr, Disponível em:

<<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>>. Acessado em 22/10/2007.

Síntese e Aplicações da Peneira Molecular MCM-41, Disponível em:

<<http://www.unb.br/iq/labcatalse/arquivos/MCM.htm>> Acessado em 07/08/2007.