

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO CATALISADORES
ÁCIDOS EM REATOR MICRO-ONDAS**

Autor: Carlos Eduardo Rêgo de Albuquerque
Orientadores: Prof^a. Silvia Maria da Silva Egues, D. Sc.
Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, D. Sc.
Prof. André Luis Dantas Ramos, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL
ABRIL DE 2010

TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO CATALISADORES
ÁCIDOS EM REATOR MICRO-ONDAS

Carlos Eduardo Rêgo de Albuquerque

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Silvia Maria da Silva Egues, D. Sc.

Giancarlo Richard Salazar Banda, D.Sc.

André Luis Dantas Ramos, D. Sc.

Claudio Dariva, D. Sc.

Simoni Plentz Meneghetti, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2010

FICHA CATALOGRÁFICA

A345t Albuquerque, Carlos Eduardo Rêgo de

Transesterificação de óleo de soja utilizando catalisadores ácidos em reator micro-ondas / Carlos Eduardo Rêgo de Albuquerque; orientadores: Silvia Maria da Silva Egues, Giancarlo Richard Salazar Banda, André Luis Dantas Ramos. – Aracaju, 2010.

87 p: il.

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo). –Universidade Tiradentes, 2010.

1. Micro-ondas. 2. Biodiesel. 3. Transesterificação. 4. Catalisadores Ácidos. Egues, Silvia Maria da Silva (orient.) I. Banda, Giancarlo Richard Salazar (orient.) II. Ramos, André Luis Dantas (orient.) III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 662.756

À Deus, à minha mãe Eunice, à minha irmã Carla
e ao meu sobrinho Gabriel.

Agradecimentos:

Inicialmente gostaria de agradecer a Deus, por tudo que tenho, o que sou e o que vier a ser, pois sei que vem de Ti.

Em seguida a minha mãe, Eunice. Por acreditar em mim quando mais ninguém acreditava. Pelo incentivo, nas suas diversas formas!!

A Carla, Bruno e Gabriel. Que mesmo de longe torceram e acreditaram em mim.

A minha tia Marta por me estimular e incentivar em todos os momentos!

A Conceição que faz parte da nossa família a mais de 12 anos e em muitos momentos é minha conselheira.

Aos meus orientadores: Silvia Egues, Giancarlo Banda e André Ramos, pela orientação, força e paciência que tiveram ao longo desse trabalho.

Aos Professores e Mestres: Dariva, Silvia Egues, André Ramos, Alexandre, Montserat, Heiddy, Giancarlo. Vocês foram e são fundamentais no meu amadurecimento profissional.

A Seu Sergio e Dona Nildinha (*in memoriam*), por me acolherem em Maceió com grande hospitalidade, muito obrigado!!

Ao pessoal da UFAL, Profª Simoni, Tatiana e Josi pelo apoio durante a realização desse trabalho.

A UNIT e ao ITP pela oportunidade e pelo apoio para realização desse trabalho

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A todos que de alguma forma contribuíram para realização desse trabalho.

Muito Obrigado!!!

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO CATALISADORES ÁCIDOS EM REATOR MICRO-ONDAS

Carlos Eduardo Rêgo de Albuquerque

O aumento da poluição ambiental gerado pelo consumo de combustíveis fósseis vem intensificando o desenvolvimento de combustíveis renováveis. Nesse sentido a produção de biodiesel vem se consolidando a cada ano. Onde a rota mais utilizada para produção de biodiesel é a transesterificação utilizando catalisadores homogêneos básicos. A busca por novas tecnologias vem sendo cada vez mais estudadas, como o aquecimento via micro-ondas, os processos pressurizados e o uso de catalisadores ácidos heterogêneos. O objetivo do presente trabalho foi investigar o uso de catalisadores ácidos heterogêneos e homogêneos utilizando como fonte de aquecimento a irradiação de micro-ondas. Os experimentos foram realizados utilizando em reatores micro-ondas das marcas Anton Paar e CEM, utilizando como catalisador o ácido sulfúrico, a titânia sulfatada (TiO_2/SO_4) e a zircônia sulfatada (ZrO_2/SO_4). Foram realizados teste com o ácido sulfúrico nas temperaturas de 100°C, 120°C e 140°C, com realização de uma curva cinética com um tempo de reação de 90 minutos. Para o catalisador homogêneo reação alcançou uma conversão em torno de 40% e 80% para as temperaturas de 120°C e 140°C, respectivamente. No espectro de infravermelho foram encontradas vibrações relacionadas aos íons de sulfato para ambos os catalisadores heterogêneos. As conversões encontradas para a TiO_2/SO_4 e ZrO_2/SO_4 foram de 49,8 % e 37,1% respectivamente, com temperatura de 100°C, 5% de catalisador e um razão molar álcool:óleo de 20:1. A conversão maior para a TiO_2/SO_4 se deve à sua constante dielétrica ser maior do que a da ZrO_2/SO_4 .

Palavras chave: Micro-ondas; biodiesel; transesterificação; catalisadores ácidos.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

Transesterification of Soybean oil using acid catalyst in microwave reactor

Carlos Eduardo Rêgo de Albuquerque

Increasing environmental pollution generated by fossil fuel consumption has intensified the consumption and development of renewable fuels. In this sense the production of biodiesel has been making every year. The most commonly used route to produce biodiesel is transesterification using homogeneous basic catalysts. The search for new technologies for biodiesel production is being increasingly studied, such as heating by microwave, pressurized processes and the use of heterogeneous catalysts. Thus, the aim of this study was to investigate the use of homogeneous and heterogeneous acid catalysts using microwave irradiation as source of heating. The experiments were performed using a microwave reactor Synthos 3000, also using the sulfuric acid, sulfated zirconia or sulfated titania as catalysts. The tests to determining the oil to biodiesel conversion were performed by gas chromatography, using a VARIAN model CP-3800 apparatus equipped with a flame ionization detector (FID). Some tests were carried out with sulfuric acid for 90 minutes at 100 °C, 120 °C and 140 °C, constructing the respective kinetic curves. For the homogeneous reaction, approximately 40% and 80% of conversion were reached at 120 °C and 140 °C, respectively. The characterization of sulfated titania showed a BET area consistent with that found in the studied literature. Vibrations related to sulfate ions for both solid catalysts were found in the infrared spectra. Conversions found to TiO_2/SO_4 ZrO_2/SO_4 and was 49.8% and 37.1% respectively, with temperature of 100 °C, 5% catalyst and a molar ratio alcohol: oil of 20:1. The higher conversion to TiO_2/SO_4 is due to its dielectric constant is greater than that of ZrO_2/SO_4 .

Keywords: microwave irradiation; biodiesel; transesterification; acid catalyst.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	1
2.ASPECTOS GERAIS	4
2.1 Histórico	4
2.3 Matérias-Primas	6
3.ROTAS DE PRODUÇÃO	8
3.1 Pirólise.....	9
3.2 Hidroesterificação.....	10
3.3 Transesterificação	12
3.3.1 Transesterificação via catálise homogênea.....	14
3.3.2 Transesterificação via catálise heterogênea	17
4. REATOR MICRO-ONDAS	21
4.1 Fundamentos	21
4.2 Interação de materiais sólidos com a radiação micro-ondas.....	24
4.3 Aplicação das micro-ondas para produção de biodiesel	27
4.4 Reação de transesterificação catalítica via micro-ondas.....	29
5.MATERIAIS E MÉTODOS	34
5.1 Materiais.....	34
5.2 Equipamentos e Metodologia	34
5.2.1 Equipamentos	34
5.2.2 Metodologia para síntese dos catalisadores	37
5.2.3 Caracterização dos catalisadores	38
5.2.4 Procedimentos experimentais	40
6. RESULTADOS DISCUSSÕES	43
6.1 Avaliação da agitação no Reator Micro-ondas Anton Paar	43
6.1.1 Avaliação das condições mínimas de agitação na mistura reacional.....	46
6.2 Catálise Homogênea	47
6.2.1 Efeito da Temperatura e Concentração de Catalisador	49
6.2.2 Efeito da Razão Molar	50
6.2.3 Curvas Cinéticas	51
6.3 Catálise Heterogênea.....	53
6.3.2 Testes com adição de co-solventes	58
6.3.3 Atividade dos catalisadores heterogêneos.....	59
7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	63
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO, DA DEMANDA COMPULSÓRIA E DA CAPACIDADE NOMINAL AUTORIZADA PELA ANP (2005 A 2009). FONTE: ANP, 2010.....	5
FIGURA 2: ESQUEMA ESTRUTURAL DO: TRIGLICERÍDEOS (1), ÁCIDOS GRAXOS (2) E GLICEROL (3).....	6
FIGURA 3: PRODUTOS MAIS UTILIZADOS PARA A FABRICAÇÃO DE BIODIESEL NO CENÁRIO BRASILEIRO DE JANEIRO DE 2009 A FEVEREIRO DE 2010. FONTE: ANP, 2010.	7
FIGURA 4: CRAQUEAMENTO DE UM TRIGLICERÍDEO – ADAPTADO DE SUAREZ (2006).....	9
FIGURA 5: REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS – ADAPTADO DE GONÇALVES ET AL. (2007).	11
FIGURA 6: REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO - PARENTE ET AL,(2003).	12
FIGURA 7: PERFIL DA TEMPERATURA DEPOIS DE 60 SEGUNDOS IRRADIADO POR MICRO-ONDAS (ESQUERDA) COMPARADO COM O AQUECIMENTO CONVENCIONAL (DIREITO). A ESCALA DE TEMPERATURA ENCONTRA EM KELVIN – (HOZ ET AL., 2004).	21
FIGURA 8: MOLÉCULAS DE ÁGUA COM E SEM INFLUÊNCIA DO CAMPO ELÉTRICO. SANSEVERINO (2002).	22
FIGURA 9: PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO (DP) DE MICRO-ONDAS EM 2,45 GHZ PARA ALUMINA A16SG (DENSIDADE 98%) E ZIRCÔNIA HSY-3 (DENSIDADE 98%). FONTE: MENEZES ET AL. (2007).....	25
FIGURA 10: REATOR MICRO-ONDAS SYNTHOS 3000 E BASE GIRATÓRIA E TUBOS DE QUARTZO.....	35
FIGURA 11: MICRO-ONDAS CEM, MODELO DISCOVER COM DETALHES DA CAVIDADE ÚNICA.	36
FIGURA 12: CROMATÓGRAFO GASOSO - MARCA VARIAN MODELO CP-3800.....	37
FIGURA 13: PROCEDIMENTO DE TITULAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE ÁCIDA DOS CATALISADORES.....	39
FIGURA 14: APARELHO DE ESPECTROFOTÔMETRO NO INFRAVERMELHO.....	40
FIGURA 15: CORTES DA CAPA EXTERNA E SUPORTE DO REATOR.....	44
FIGURA 16: DETALHE EVIDENCIANDO A NÃO HOMOGENEIZAÇÃO DOS OS REAGENTES NO MEIO REACIONAL.	44

FIGURA 17: ILUSTRAÇÃO DOS PONTOS ONDE OCORRE A AÇÃO DO AGITADOR MAGNÉTICO DENTRO DA CAVIDADE DA UNIDADE DE SÍNTESE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DA ANTON PAAR.	45
FIGURA 18: REAÇÃO COM ÁCIDO SULFÚRICO (H_2SO_4) COM RAZÃO MOLAR ÁLCOOL:ÓLEO 10:1, E TEMPO REACIONAL DE 90 MINUTOS. (\square) 0,1% H_2SO_4 ; (\circ) 0,5% H_2SO_4	49
FIGURA 19: INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR ÁLCOOL:ÓLEO SOBRE O RENDIMENTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM REATOR MICRO-ONDAS. T = 100 °C, TEMPO REACIONAL DE 90 MINUTOS. (\square) 0,1% H_2SO_4 ; (\circ) 0,5% H_2SO_4	50
FIGURA 20: CURVAS CINÉTICAS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR ÁCIDO SULFÚRICO (0,1%) E RAZÃO MOLAR ÁLCOOL:ÓLEO 10:1.	52
FIGURA 21: ESPECTRO DA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA A TITÂNIA SULFATADA. ...	55
FIGURA 22: ESPECTRO DA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA A ZIRCÔNIA SULFATADA..	56
FIGURA 23: NÚMERO DE SULFATAÇÕES EM FUNÇÃO DA DENSIDADE ÁCIDA (μ MOL/G). ...	58

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CARACTERÍSTICAS DAS PRINCIPAIS OLEAGINOSAS DISPONÍVEIS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL (EMBRAPA, 2009).	8
TABELA 2: VANTAGENS E DESVANTAGENS DE CATALISADORES HOMOGÊNEOS BÁSICOS E ÁCIDOS. ADAPTADO DE LEUNG <i>ET AL.</i> (2010)	16
TABELA 3: VANTAGENS E DESVANTAGENS PARA UTILIZAÇÃO DOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS BÁSICOS E ÁCIDOS. ADAPTADO DE LEUNG <i>ET AL.</i> (2010)...	20
TABELA 4: COMPARAÇÃO DO AQUECIMENTO VIA MICRO-ONDAS E CONVENCIONAL	23
TABELA 5: CONSTANTE DIELETRICA, FATOR DE PERDA DIELETRICA E DE DISSIPAÇÃO DE ALGUMAS SUBSTÂNCIAS (25 °C E 3 GHz). EM NEGRITO, OS MATERIAIS SÓLIDOS.26	
TABELA 6: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RENDIMENTOS PARA REAÇÕES DE METANÓLISE DE ÓLEOS VEGETAIS VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA BÁSICA CONDUZIDAS COM EXCESSO DE METANOL EM REATOR MICRO-ONDAS (MO) E REATOR CONVENCIONAL (CN).30	
TABELA 7: DESCRIÇÃO DOS COMPORTAMENTOS DA MISTURA REACIONAL ÁLCOOL:ÓLEO (RAZÃO MOLAR 6:1) EM FUNÇÃO DE DISTINTAS ROTAÇÕES EM AGITADOR MAGNÉTICO A TEMPERATURA AMBIENTE.	46
TABELA 8: CONVERSÕES OBTIDAS PARA AS CONDIÇÕES REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR ÁCIDO SULFÚRICO NO REATOR ANTON PAAR E NO CEM COM 90 MINUTOS DE REAÇÃO.	48
TABELA 9: ÁREA SUPERFICIAL DOS CATALISADORES.....	54
TABELA 10: DENSIDADE ÁCIDA DA TITÂNIA SULFATADA.	57
TABELA 11: DENSIDADE ÁCIDA DA ZIRCÔNIA SULFATADA.....	57
TABELA 12: RESULTADOS DAS CONVERSÕES DA REAÇÃO, COM E SEM O USO DE THF COMO CO-SOLVENTE, PARA OS REATORES DA ANTOR-PAAR E O DA CEM.....	59
TABELA 13: EXPERIMENTOS REALIZADOS COM A ZIRCÔNIA SULFATADA E AS CONVERSÕES DOS EXPERIMENTOS.	60
TABELA 14: TESTE COM OS CATALISADORES COM RAZÃO MOLAR ÁLCOOL:ÓLEO DE 20:1, TEMPERATURA DE 200°C, TEMPO REACIONAL DE 1 HORA E CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR DE 5%.....	61

1. INTRODUÇÃO

O uso de combustíveis fósseis tem provocado sérios danos ao meio ambiente. A emissão de gases causadores do efeito estufa em consequência do uso desses combustíveis tem aumentado a cada ano. Ações para controlar ou mesmo diminuir a emissão desses gases vêm sendo propostas por especialistas em todo mundo. O Protocolo de Quioto, concebido durante o fórum ambiental Rio-92 e ratificado por mais de 90 países, é uma tentativa de mobilizar a comunidade internacional para estabilizar a concentração de gases poluentes na atmosfera.

Para que as metas estabelecidas no Protocolo de Quioto sejam alcançadas é necessário o uso de combustíveis renováveis como a energia eólica, solar e a energia proveniente do uso de biomassa. No Brasil, algumas iniciativas vêm sendo tomadas como o programa brasileiro para o uso de etanol como combustível e, mais recentemente, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel.

O Brasil possui um grande potencial para a produção de combustíveis provenientes da biomassa, devido à sua localização geográfica e vocação agrícola. Além disso, possui uma grande diversidade de espécies oleaginosas, sendo que grande parte delas possui potencial para o fornecimento de óleo vegetal. A utilização dessa fonte de energia pode proporcionar uma redução da dependência do petróleo e gerar empregos em todas as regiões do país.

O biodiesel é definido como um combustível renovável constituído de uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerina, através da transesterificação de um triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, sendo possível ainda obter o mesmo por esterificação de ácidos graxos, sem a produção de glicerina. A utilização deste combustível está crescendo a cada ano em todo o mundo, uma vez que ele é proveniente de uma fonte renovável e as emissões gasosas que causam o efeito estufa são quase nulas, o que poderia ajudar diversos países a alcançar as metas estabelecidas no Protocolo de Quioto. Outro aspecto que pode ser destacado é a sua não toxicidade e a sua habilidade em reduzir as emissões de particulados totais.

A rota de produção mais utilizada para produção de biodiesel é a transesterificação de óleos utilizando catalisadores homogêneos básicos com

metanol. Essa rota apresenta rápida cinética, baixo custo na reação, condições reacionais brandas e equipamentos simples. Porém, na presença de ácidos graxos livres e água, estes reagem com o catalisador básico, reduzindo o rendimento da reação, devido à reação de saponificação, à hidrólise dos triglicerídeos e ao conseqüente consumo do catalisador. Estes aspectos dificultam a separação do produto, reduzindo o rendimento da reação e aumentando o custo de produção provocado pela purificação da matéria-prima. (LEUNG *et al.*, 2010; MEHER *et al.*, 2006)

Tendo em vista tais dificuldades, o desenvolvimento de rotas alternativas para a produção de biodiesel torna-se necessário. Assim, o uso de catalisadores ácidos vem ganhando destaque nos últimos anos devido a algumas vantagens, tais como: a inibição da reação de saponificação e a eliminação da etapa de pré-tratamento para retirada dos ácidos graxos livres. No entanto, os catalisadores ácidos estudados apresentam uma cinética mais lenta do que os catalisadores homogêneos básicos, tornando-se necessário o desenvolvimento de catalisadores que tenham uma maior atividade na reação de transesterificação para a produção de biodiesel (DI SERIO *et al.*, 2008; LEUNG *et al.*, 2010).

O emprego de catalisadores heterogêneos, tanto básicos quanto ácidos, tem sido estudado nos últimos anos para síntese de biodiesel. As vantagens de utilizar tais catalisadores é a simplificação do processo de separação, redução do efluente gerado, bem como da energia e do custo da produção. Além disso, não é necessária uma alimentação contínua dos catalisadores e o mesmo pode ser facilmente reutilizado. As desvantagens que são encontradas são as altas temperaturas e pressões necessárias na reação de transesterificação quando comparadas com o uso da catálise homogênea (JITPUTTI *et al.*, 2006; MELERO *et al.*, 2009).

Outra tecnologia que vem apresentando resultados promissores para a síntese de biodiesel é a utilização de reatores micro-ondas. Tal tecnologia vem ganhando destaque em estudos recentes, apresentando algumas vantagens operacionais, como: economia de energia, menores tempos de processamento, aquecimento extremamente rápido e seletivo, entre outras (AZACAN *et al.*, 2007).

Tendo em vista o contexto apresentado, o presente estudo tem como objetivo principal investigar a transesterificação de óleo de soja para produção de biodiesel catalisada por sistemas ácidos homogêneos e heterogêneos utilizando a

irradiação de micro-ondas como fonte de aquecimento da reação. Para tal, os seguintes objetivos específicos são propostos: sintetizar catalisadores heterogêneos ácidos; caracterizar a superfície dos catalisadores preparados (área BET, infravermelho, densidade ácida do catalisador); avaliar a atividade catalítica dos catalisadores sintetizados na reação em estudo; avaliar as conversões obtidas usando catalisadores ácidos heterogêneos e homogêneos; e avaliar os efeitos da temperatura, da razão molar álcool:óleo e do tempo de reação na síntese de biodiesel.

A presente dissertação está dividida em mais seis capítulos. O segundo capítulo trata sobre os aspectos históricos e matérias primas empregadas para produção de biodiesel. O terceiro capítulo relata as rotas de produção de biodiesel mais empregadas na indústria. O capítulo quatro apresenta os fundamentos da irradiação de micro-ondas e a sua aplicação para a produção de biodiesel. Em seguida o quinto capítulo apresenta os materiais, equipamentos e metodologias envolvidos no desenvolvimento desse trabalho. O sexto capítulo mostra os resultados e as discussões, finalizando o trabalho com as conclusões e sugestões para trabalhos futuros no sétimo capítulo.

2. ASPECTOS GERAIS

2.1 Histórico

O estudo da aplicação de óleos vegetais como combustível para motores do ciclo diesel vem sendo investigado muito tempo antes da crise energética dos anos 70. O próprio Rudolf Diesel (1858–1913), o inventor dos motores de ciclo diesel, demonstrou algum interesse neste tipo de combustível. Os óleos vegetais foram utilizados como combustível em emergências durante a Segunda Guerra Mundial, incentivando assim o desenvolvimento de projetos sobre o uso de misturas binárias, onde foi investigado o uso de óleos de amendoim, milho e misturas destes com óleo diesel convencional. Porém, essas iniciativas foram barradas pelo baixo preço dos derivados de petróleo (KNOTHE *et al.*, 2006).

Mesmo com potencial para substituir o óleo diesel como combustível para motores do ciclo diesel ao longo da história, o uso de óleos vegetais somente passou a se tornar realidade em função da crise do petróleo na década de 70, quando o interesse pelo estudo e aplicação de óleos vegetais como combustível como possível solução para a crise que se vivia na época. No Brasil, foram desenvolvidas algumas ações por parte do governo brasileiro, dentre as que se destacam a criação do PRO-ALCOOL em 1975 e o desenvolvimento de estudos na Universidade do Ceará para a aplicação de óleos vegetais como combustível no final da década de 70 (RODRIGUES *et al.*, 2005).

Segundo PARENTE (2003), em 1980 foi anunciada a obtenção do Prodieisel no Centro de Convenções de Fortaleza, um combustível que era constituído por um mistura de ésteres lineares de ácidos graxos, obtido a partir de óleos vegetais. Vários ensaios de aplicabilidade foram realizados entre 1980 e 1982, sendo ue os testes ocorreram em parceria com fabricantes de motores e veículos do ciclo diesel que operavam no Brasil. No entanto, com a estabilização econômica e a diminuição do preço do petróleo e com a falta de interesse da Petrobras, a produção experimental de óleo diesel vegetal foi encerrada. No final da década de 90 foram realizados testes em frotas de ônibus no Brasil com biodiesel de soja dos EUA, doado pela American Soybean Association (ASA).

Em 06 de dezembro de 2004, o Governo Brasileiro lançou oficialmente o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), sendo este o primeiro passo oficial para implantação deste biocombustível na matriz energética nacional.

O estímulo do Brasil para o desenvolvimento social pode ser observado através do modelo tributário brasileiro, concebido fundamentalmente com o propósito de conceder redução total ou parcial dos tributos federais incidentes sobre os combustíveis (CIDE, PIS/PASEP e COFINS) para produtores de biodiesel que apoiem a agricultura familiar, de modo a promover a inclusão social e reduzir disparidades regionais mediante geração de emprego e renda nos segmentos mais carentes da agricultura brasileira. Este modelo parte da regra geral de uma tributação federal no biodiesel nunca superior à do petrodiesel.

Em 13 de Janeiro de 2005 o Brasil introduziu o biodiesel em sua matriz energética através da publicação da Lei 11.097. Foi ampliada a competência da Agência Nacional de Petróleo (ANP), possuindo a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel (BX). Desde 1º de Janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil possui 5% de biodiesel.

A Figura 1 apresenta a evolução da produção, da capacidade nominal e da demanda compulsória de 2005 a 2009. Observa-se, a partir de 2006, uma produção crescente e sempre maior do que a demanda.

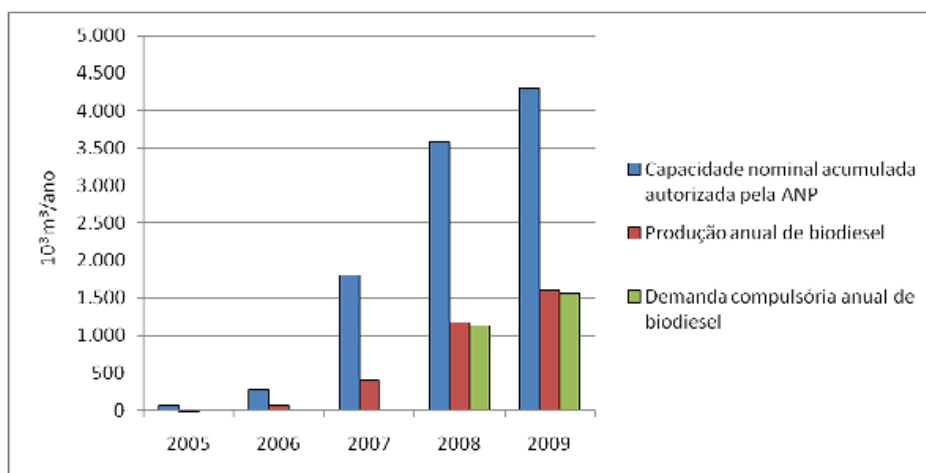


Figura 1: Evolução da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP (2005 A 2009). Fonte: ANP, 2010.

Atualmente o Brasil está entre os maiores produtores de biodiesel do mundo, produzindo em 2009, 1,6 bilhões de litros e uma capacidade instalada para janeiro de 2010 em torno de 4,7 bilhões de litros. Isso traz benefícios para o país,

pois além da diminuição da dependência do diesel importado, o biodiesel traz outros efeitos indiretos de sua produção e uso, como o incremento a economias locais e regionais, tanto na etapa agrícola como na indústria de bens e serviços (ANP, 2010).

Destaca-se também que atualmente há 64 plantas produtoras de biodiesel autorizadas, destas 48 possuem Autorização para Comercialização do biodiesel produzido. Há ainda 17 solicitações de Autorização para Construção de novas plantas produtoras de biodiesel e 8 solicitações de Autorização para Construção referentes à ampliações de capacidade de plantas já existentes. Tais solicitações encontram-se em processo de análise pela ANP (ANP, 2010).

2.3 Matérias-Primas

A matéria-prima mais utilizada em todo o mundo para a produção de biodiesel são os óleos vegetais e as gorduras e que contém majoritariamente triglicerídeos ou ésteres de glicerol. Logo o triglicerídeo é um éster formado a partir de ácidos graxos carboxílicos de cadeia longa e glicerol, como mostra a **Figura 2**.

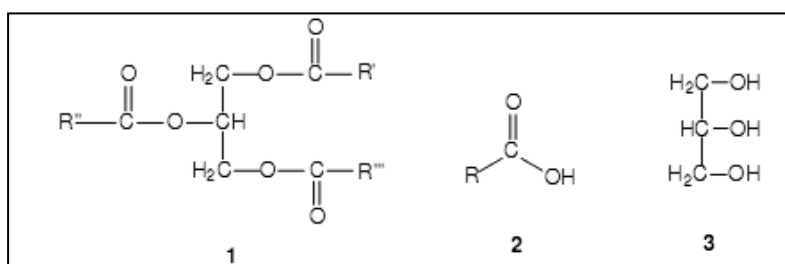


Figura 2: Esquema estrutural do: triglicerídeos (1), ácidos graxos (2) e glicerol (3).

Os triglicerídeos possuem ácidos graxos com 12, 14, 16, ou 18 átomos de carbonos, embora ácidos com menor ou maior número de carbonos possam ser encontrados. Os óleos vegetais e as gorduras são constituídos de triglicerídeos com uma enorme variedade de insaturação, devido à grande quantidade de ácidos graxos. Essa quantidade de ácidos graxos com diferentes números de insaturações, determinam o ponto de fusão dos óleos vegetais e gorduras (GARCIA *et al.*, 2008).

A escolha da matéria-prima leva em consideração propriedades como quantidades de insaturações, ponto de fusão, quantidade de ácidos graxos livres no óleo bruto, além da disponibilidade da região. As razões para a disponibilidade não estão apenas relacionadas ao desejo de ter uma ampla oferta de combustível, mas

também devido à relação inversa que existe entre a oferta e custo. Assim, temos os óleos de colza e girassol na União Européia, o óleo de palma predominando na produção em países tropicais e as gorduras animais junto com a soja representando as principais matérias primas nos Estados Unidos. Vários fatores, como a disponibilidade, o custo, as propriedades de armazenamento e o desempenho como combustível irá determinar qual o potencial de uma determinada matéria prima em particular para ser adotada na produção comercial de biodiesel em uma região (KNOTHE *et al.*, 2006)

O Brasil encontra-se numa situação privilegiada, pois possui grande extensão territorial e condições climáticas favoráveis ao cultivo de plantas oleaginosas, tornando-se um dos países com potencial para liderar a produção mundial de biodiesel. (CHIANDRA, 2005).

A **Figura 3** apresenta as principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil em 2010. Observa-se que apesar do grande potencial para produção de biodiesel com diversas culturas, a produção encontra-se concentrada no óleo de soja e gordura bovina.

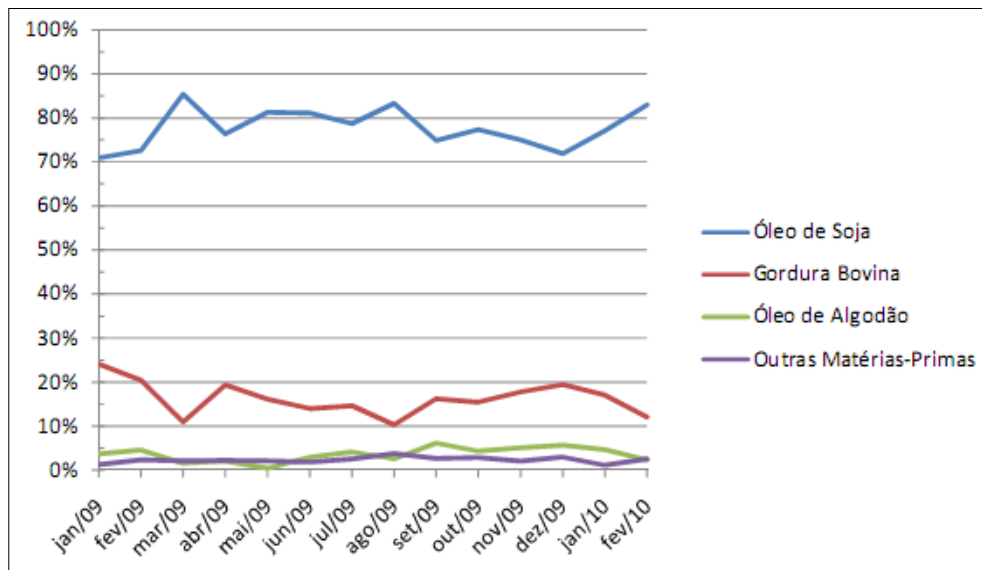


Figura 3: Produtos mais utilizados para a fabricação de biodiesel no cenário brasileiro de Janeiro de 2009 a Fevereiro de 2010. Fonte: ANP, 2010.

No Brasil são cultivadas diversas espécies oleaginosas que possuem potencial para serem utilizadas como matéria-prima na produção de biodiesel, tais como a soja, a mamona, o girassol e o dendê. Na Tabela 1 são apresentadas

algumas características de culturas oleaginosas com potencial de uso para fins energéticos. Pode ser observado nesta tabela que o dendê e o pinhão-manso destacam-se em termos de rendimento de óleo (MEIRELLES, 2003).

Tabela 1: Características das principais oleaginosas disponíveis para produção de biodiesel no Brasil (Biodiesel BR, 2009).

Espécie	Produtividade (Ton./há)	% de óleo	Ciclo de vida	Regiões produtoras	Tipo de cultura	Rendimento (Ton. Óleo/ ha)
Algodão	0,86 a 1,4	15	Anual	MT, GO, MS, BA e MA	Mecanizada	0,1 a 0,2
Amendoim	1,5 a 2	40 a 43	Anual	SP	Mecanizada	0,6 a 0,8
Dendê	15 a 25	20	Perene	BA e PA	Não-mecanizada	3 a 6
Girassol	1,5 a 2	28 a 48	Anual	GO, MS, SP, RS e PR	Mecanizada	0,5 a 0,9
Pinhão-manso	2 a 12	50 a 52	Perene	Nordeste e MG	Não-mecanizada	1 a 6
Mamona	0,5 a 1,5	43 a 45				0,5–0,9
Soja	2 a 3	17	Anual	MT, PR, RS, GO, MS, MG e SP	Mecanizada	0,2 a 0,4

Outro fator que pode afetar a escolha da matéria-prima são as decisões governamentais, tendo em vista que subsídios estabelecidos em programas nacionais favorecem uma matéria-prima em relação à outra e podem interferir seriamente na adoção de um determinado modelo. No caso do Brasil, mesmo sendo o segundo maior produtor de soja do mundo, políticas governamentais tem estimulado a produção industrial de biodiesel a partir de diferentes culturas (KNOTHE *et al.*, 2006).

3. ROTAS DE PRODUÇÃO

O biodiesel pode ser obtido por diferentes rotas reacionais, dentre elas temos a transesterificação, a hidroesterificação e o craqueamento térmico ou pirólise (SUAREZ, 2006). A adição de catalisadores na síntese de biodiesel possibilita a redução da temperatura e do tempo reacional, acelerando a cinética da reação e conseqüentemente otimizando o processo de produção de biodiesel. Na reação de

transesterificação os catalisadores utilizados podem ser homogêneos ou heterogêneos, de natureza ácida ou básica.

3.1 Pirólise

A pirólise ou craqueamento térmico pode ser definida como a conversão de uma substância em outra através do aquecimento, com ou sem a adição de um catalisador. Esse aquecimento ocorre na ausência de ar ou oxigênio em temperaturas superiores a 450°C, ocorrendo à quebra de ligações químicas gerando moléculas menores. Os materiais que podem sofrer pirólise são os óleos vegetais, gorduras animais, ácidos graxos naturais e ésteres metil de ácidos graxos (MA, *et al.* 2009).

A decomposição térmica de triglicerídeos produz compostos vários compostos, tais como: alcanos, alcenos, alcadienos, compostos aromáticos e ácidos carboxílicos (SUAREZ, 2006). A Figura 4 mostra que além das cadeias longas de carbono, as quais apresentam características semelhantes às do diesel, são formados também o ácido propiônico (ou propanóico), monóxido de carbono, dióxido de carbono e água.

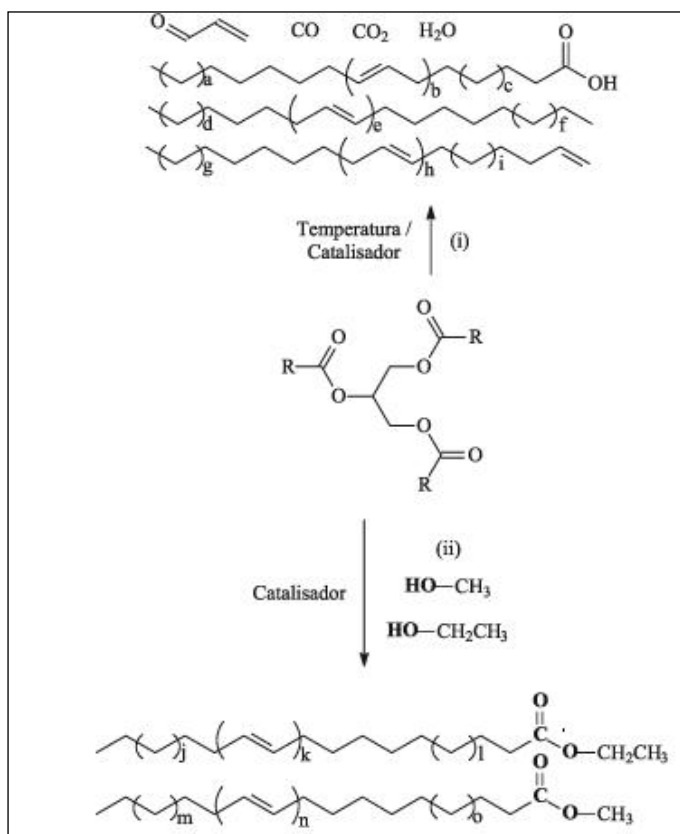
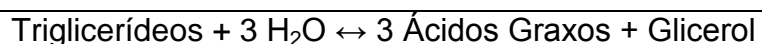


Figura 4: Craqueamento de um triglicerídeo – adaptado de SUAREZ (2007).

Nesse processo não há a produção de água. Entretanto, possui algumas desvantagens, tais como: são produzidos combustíveis mais parecidos com a gasolina do que com o diesel; o custo dos equipamentos deste é elevado processo e obtêm-se rendimentos modestos (GARCIA *et al.*, 2008).

3.2 Hidroesterificação

A reação de hidroesterificação é uma rota que vem sendo estudada recentemente e é considerada a mais moderna alternativa para produção de biodiesel. Nesse processo pode ser utilizada qualquer matéria-prima, independente da umidade e acidez que possuem. Esse processo envolve uma reação de hidrólise, seguida de esterificação (USDA, 2010), conforme representado no Esquema 1 abaixo:



Esquema 1: Esquema da reação de hidrólise. Adaptado da USDA, 2010.

Como a água e o óleo são imiscíveis, a hidrólise necessita de altas temperaturas para incrementar a misibilidade entre os reagentes, melhorando os rendimentos da reação. A reação pode ocorrer termicamente com os reagentes nas fases líquido-líquido ou gas-líquido, dependendo do aquecimento da reação. Outro fator importante é a razão molar da reação. Estudos mostraram que altas conversões foram alcançadas com tempos menores do que 10 minutos, para óleos de soja com água subcrítica com temperaturas entre 270–340°C e 13000kPa e uma baixa razão molar 1:5 (óleo:água) (NGAOSUWAN *et al.*, 2009; ALENEZI *et al.*, 2009).

NGAOSUWAN *et al.* (2009) estudaram a hidrólise da tricapilina usando a zirconia tungstênio (WZ) e o ácido sólido SAC-13 (resina de nanopartículas de Nafion em sílica mesoporosa) como catalisadores, com uma temperatura variando entre 110–150°C, em um reator semibatelada com adição contínua de água a baixas taxas de fluxo. Ambos os catalisadores foram capazes de hidrolisar 100% da tricapilina para ácido carboxílico em 120 minutos de reação.

Para produção de biodiesel, após a reação de hidrólise, é necessária a realização da reação de esterificação. A **Figura 5** mostra a reação de esterificação, que é a obtenção de um éster proveniente da reação de um ácido orgânico ou inorgânico com um álcool, formado a partir da substituição de uma hidroxila (–OH) de um ácido por um radical alcoxila (–OR), com a formação de água como produto.

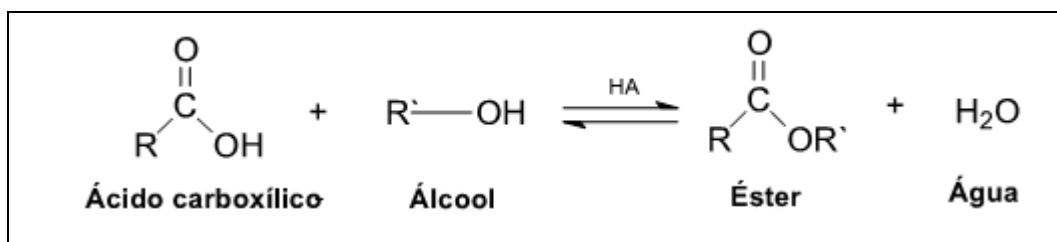


Figura 5: Reação de esterificação de ácidos graxos – Adaptado de GONÇALVES *et al.* (2007).

Pode-se observar que na transesterificação são utilizadas 03 moléculas de álcool para cada molécula de triglicerídeo, enquanto que na esterificação a estequiometria é de 1 mol de álcool para cada mol de ácido graxo.

Os processos de esterificação são importantes na produção de ésteres de interesse comercial principalmente nas áreas de solventes, extractantes, diluentes, plastificantes, surfactantes, polímeros, essências e fragrâncias sintéticas e, como intermediário químico para indústrias farmacêuticas, de herbicidas e de pesticidas. Outra aplicação que vem ganhando destaque é para produção de biodiesel, sendo a reação principal ou em conjunto com a transesterificação (HOYDONCKX, 2004).

A catálise ácida homogênea é mais utilizada na reação de esterificação para produção de biodiesel, tendo o ácido sulfúrico como o catalisador mais utilizado. Reações de esterificação são também utilizadas na produção de biodiesel a partir de resíduos com altos teores de ácidos graxos livres.

Alguns trabalhos foram publicados com a proposta de um processo em duas etapas para a produção de biodiesel: uma esterificação inicial de ácidos graxos livres, seguida da tradicional transesterificação básica. A conjunção das duas etapas proporcionou maiores conversões globais para o processo e uma possível redução de custos, tendo em vista que este processo não necessita da etapa de purificação. (DI SERIO *et al.*, 2007; TESSER *et al.*, 2005)

3.3 Transesterificação

De um modo geral, chama-se transesterificação à reação de um triglicerídeo com um álcool para produzir um éster e um subproduto, o glicerol. O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras ocorre através de uma seqüência de três reações em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários. Na prática, é sempre utilizado um excesso de álcool de modo a aumentar o rendimento em ésteres (deslocar o equilíbrio da reação para o lado dos produtos). Na maior parte dos processos para produção de biodiesel são utilizados catalisadores homogêneos básicos (NaOH, NaOCH₃ ou KOH) de forma a acelerar a reação (KNOTHE *et al.*, 2006).

Essa reação tem como principais variáveis o tipo de álcool, as proporções molares, os diferentes tipos de catalisadores, a quantidade de catalisador, a agitação durante a reação, a temperatura, o teor de água e o teor de acidez livre. Na maioria das plantas industriais a utilização de metanol na reação é empregada por razões econômicas e obtenção de altos rendimentos quando comparada a outros alcoóis de maior cadeia (MEHER *et al.*, 2006b). A **Figura 6** mostra a reação de transesterificação.

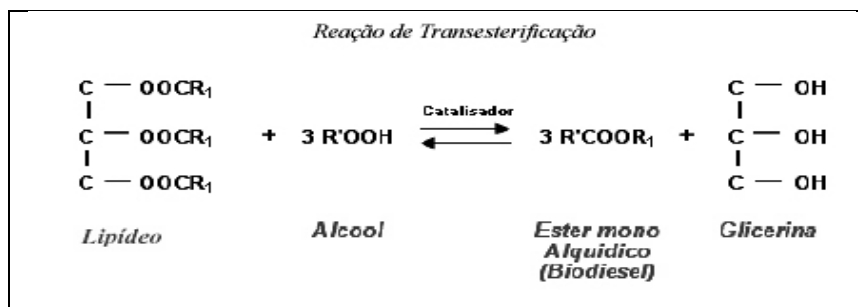


Figura 6: reação de transesterificação - PARENTE *et al.*,(2003).

Os ácidos de Brønsted são os mais utilizados na catálise ácida, dentre os quais incluem-se o HCl, H₂SO₄ (anídros) e ácidos sulfônicos. Embora a transesterificação em meio ácido leve a elevados rendimentos, possui o inconveniente de requerer uma alta razão molar álcool:óleo e de ser lenta, demandando longos períodos de síntese.

O emprego da catálise básica é preferível em processos industriais, pois o rendimento da transesterificação catalisada por base é elevado mesmo em

temperatura ambiente, é mais rápida, quando comparada com a catálise homogênea ácida, além dos catalisadores alcalinos serem mais facilmente manipuláveis e menos corrosivos do que os catalisadores ácidos.

Recentemente, estudos (LOPEZ *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2010; GARCIA *et al.*, 2008; LEUNG *et al.*, 2010) vêm apresentando o emprego de catalisadores heterogêneos com resultados satisfatórios. Porém, além do tipo e concentração do catalisador outras variáveis afetam os rendimentos da reação de transesterificação, tais como: razão molar, temperatura, tempo reacional e agitação da reação.

A estequiometria da reação apresenta a necessidade de três moles de álcool para cada mol de triglicerídeos, produzindo três moles de ésteres e um mol de glicerina. Estudos (LEUNG *et al.*, 2010) mostram que o excesso de álcool provoca um deslocamento do equilíbrio da reação no sentido de formação de ésteres e glicerina. LEUNG *et al.* (2006) mostram que a razão molar álcool:óleo que proporciona conversões máximas é 6:1. O emprego de uma razão molar muito elevada aumenta o custo de produção e dificulta a separação dos produtos (MEHER *et al.*, 2006b).

A transesterificação pode ocorrer em diferentes temperaturas, dependendo do tipo de óleo usado e do catalisador. Para o óleo de soja refinado utilizando o NaOH como catalisador e uma razão molar álcool(metanol): óleo de 6:1 com uma temperatura de 60°C, após 10 minutos, a reação obteve um rendimento em ésteres de 94%. Com catalisadores heterogêneos a temperatura requerida é maior podendo chegar ao dobro da utilizada na catalise homogênea. Claramente o catalisador e a temperatura influenciam diretamente na taxa da reação e conseqüentemente no rendimento da mesma (MA & HANNA, 1999; GARCIA *et al.*, 2008).

Outros estudos foram realizados com o objetivo de avaliar a influencia do tempo da reação de transesterificação, com o sebo bovino utilizando metanol, no rendimento em biodiesel. A reação foi muito lenta nos primeiros cinco minutos devido à mistura e a dispersão do metanol no sebo bovino. Depois de cinco minutos a reação foi muito rápida, alcançando o equilíbrio após quinze minutos de reação (MEHER *et al.*, 2006b).

A agitação da reação é também muito importante na reação de transesterificação, já que o óleo e gorduras animais são imiscíveis no álcool. Ma e

Hanna (1999) estudaram o efeito da agitação sobre o sebo bovino. Foi observado que sem agitação a reação não ocorre e quanto mais intensa a agitação, mais rápida a reação. No trabalho de Nouredini & Zhu (1997) o efeito da agitação na reação de transesterificação é mais significativa em regiões de baixa agitação, ou seja, quando a agitação não é suficiente para manter a mistura em uma única fase. Quando uma única fase é estabelecida entre os reagentes, a agitação torna-se insignificante e as taxas de reação são influenciadas principalmente pela temperatura.

3.3.1 Transesterificação via catálise homogênea

Os catalisadores usados para a reação de transesterificação de triglicerídeos são classificados como alcalinos, ácidos e enzimas, dentre os quais os catalisadores alcalinos como o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) são os mais utilizados mundialmente para a produção de biodiesel. Estes catalisadores permitem que as reações ocorram em condições operacionais mais brandas e com taxas cinéticas muito mais rápidas do que na catálise ácida na mesma concentração (MEHER *et al.*, 2006a).

PENA *et al.* (2009) estudaram os efeitos de catalisadores básicos (CH_3ONa , NaOH e KOH) e do co-solvente (hexano) na transesterificação metílica de óleo de mamona a 60 °C. Os autores observaram que a produção de biodiesel é viável para todos os catalisadores estudados e obtiveram uma conversão acima de 85 % depois de 2 horas de reação com razão molar álcool/óleo de 6:1 e 1% em peso de catalisador. No entanto, todos apresentaram dificuldades no que diz respeito à separação e purificação do biodiesel produzido, sendo que essa dificuldade foi menor utilizando o metilato de sódio como catalisador. Em relação à utilização de hexano como co-solvente, ocorreu um incremento na conversão e na velocidade da reação. Segundo os autores essa melhora é devido a um melhor contato entre os reagentes, aumentando a miscibilidade entre o óleo e o metanol.

MEHER *et al.* (2006b), estudaram a otimização da metanólise do óleo de *Pongamia pinnata* utilizando como catalisador homogêneo básico o KOH, com uma razão molar de 6:1 e 65°C como temperatura reacional. Foram atingidas conversões de 85% e 98% para 15 e 120 minutos, respectivamente. KARMEE e CHADHA

(2005) obtiveram conversões semelhantes sob condições reacionais similares, utilizando o mesmo catalisador e o óleo *Pongamia pinnata*.

Segundo MA e HANNA (1999) alguns inconvenientes para o uso de catalisadores homogêneo básicos ocorrem devido à presença de água e ácido graxo, que reagindo com o catalisador podem provocar a saponificação e a hidrólise do éster, dificultando o processo de separação. Um dos produtos dessas reações é a água, que sendo formada desloca o equilíbrio da reação para os reagentes e consome o catalisador.

Em relação à catálise homogênea ácida, tem-se o ácido sulfúrico como o principal catalisador desse gênero para a produção de biodiesel. Este possui uma vantagem importante: não é afetado pela presença de ácidos graxos presentes no óleo, podendo então participar tanto da reação de esterificação quanto da reação de transesterificação, reduzindo o custo na purificação do óleo. Sendo assim, existe a possibilidade do processo com catálise ácida ser competitiva economicamente com a catálise básica, principalmente quando é utilizada matéria prima de baixo custo (LOTERO *et al.*, 2005).

MENEGHETTI *et al.*(2006) investigaram a transesterificação de óleo de mamona utilizando catalisadores homogêneos ácidos (H_2SO_4 e HCl) e básicos ($KOCH_3$, $NaOCH_3$, KOH, NaOH). As reações ocorreram com uma razão molar álcool/óleo/cat. de 60/10/2, sob refluxo e com agitação constante. Os maiores rendimentos encontrados foram de 80% (etanólise a 80 °C) e 90% (metanólise a 60 °C) utilizando o ácido sulfúrico como catalisador. Os autores observaram que para a etanólise a natureza do catalisador é muito importante para o rendimento da reação. Com a utilização do HCl na metanólise o equilíbrio da reação foi alcançado depois de 4 horas, enquanto que utilizando os catalisadores básicos o equilíbrio foi encontrado com 1 hora de reação. Observa-se que o equilíbrio foi encontrado com um tempo muito menor para os catalisadores básicos. Contudo, os autores afirmam que, no caso do emprego do óleo de mamona, a produção de biodiesel em escala industrial a catalise ácida pode competir economicamente com a catalise básica. Na Tabela 2 são apresentadas as vantagens e desvantagens dos catalisadores homogêneos básicos e ácidos.

SUWANNAKARN *et al.*, (2008) estudaram a reação de transesterificação de tricaprilina com zircônia sulfatada e ácido sulfúrico a uma temperatura de 120°C, utilizando o metanol. Para determinação das espécies ativas da zircônia sulfatada na

reação e comparação entre a atividade entre os catalisadores heterogêneos e homogêneos na mesma concentração os autores lavaram a zircônia sulfatada com álcool, tendo em vista que as espécies ácidas são solúveis no álcool, e em seguida titularam com uma base (NaOH) para determinar a concentração do ácido no álcool. Foi observado que na mesma concentração de acidez entre os catalisadores, o ácido sulfúrico obteve uma maior atividade com uma conversão em torno de 95%, porém a zircônia sulfata da uma conversão próxima em relação ao ácido sulfúrico, em torno de 80%, mostrando-se como um catalisador em potencial para substituição dos catalisadores homogêneo.

Tabela 2: Vantagens e desvantagens de catalisadores homogêneos básicos e ácidos. Adaptado de LEUNG *et al.* (2010)

Tipo	Exemplo	Vantagens	Desvantagens
Homogêneo básico	NaOH, KOH	Alta atividade catalítica, baixo custo, cinética favorável, condições brandas de operação.	Purificação da matéria-prima, condições de operação anidras, formação de emulsões, geração de efluentes para purificação do produto,
Homogêneo ácido	Ácido sulfúrico concentrado	Catalisa simultaneamente a esterificação e transesterificação, não forma sabões.	Corrosão dos equipamentos, maior consumo de água para neutralização, dificuldade para reciclagem, altas temperaturas de reação, longos tempos de reação, baixa atividade catalítica.

Conclui-se que a catálise homogênea básica é a mais utilizada nos processos industriais para produção de biodiesel, porém apresenta vários inconvenientes, como a formação de sabão, devido à presença de ácidos graxos e água. A catálise homogênea ácida não é afetada pela presença de ácidos graxos podendo ser usada tanto para a esterificação quanto para a transesterificação, porém possui uma cinética muito lenta em relação ao catalisador básico. Outros

tipos de catalisadores têm sido estudados, devido à facilidade de separação e purificação, como é o caso da catálise heterogênea ácida e básica, assunto que será tratado no próximo tópico.

3.3.2 Transesterificação via catálise heterogênea

A síntese de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos traz uma série de vantagens. Ao contrário da catálise homogênea, o catalisador heterogêneo é mais facilmente separado dos produtos finais da reação, há uma possibilidade de recuperação e reutilização do catalisador, necessária em regimes de produção contínua, e ainda não favorece a saponificação e a corrosão (DI SERIO *et al.*, 2007).

LÓPEZ *et al.* (2005) estudaram a cinética e a seletividade de diferentes catalisadores sólidos para a transesterificação de triacetina com metanol. A reação ocorreu a uma temperatura de 60°C e os catalisadores estudados foram: Amberlyst-15, Nafion NR50, zircônia sulfatada, zeólita H β , MgO e ETS-10 (Na, K), sendo estes dois últimos catalisadores básicos. Em relação aos catalisadores básicos, o ETS-10 (Na, K) apresentou resultados muito promissores e alta atividade, com uma conversão de 99% depois de 8 horas de reação e o MgO utilizado no estudo não apresentou uma boa atividade, com uma conversão de 18% depois de 8 horas de reação.

Os catalisadores ácidos apresentaram a seguinte ordem de atividade: Amberlyst-15 (79%), zircônia sulfatada (57%), Nafion NR50 (33%), enquanto que a zeólita H β apresentou uma conversão abaixo de 10 %, sendo que todas essas conversões foram obtidas depois de 8 horas de reação. Os autores concluíram que os catalisadores sólidos possuem potencial para substituir os catalisadores homogêneos, melhorando o desempenho da reação.

No estudo de MACEDO *et al.* (2006) são apresentados novos materiais obtidos da co-precipitação de alumina, óxidos de estanho e zinco para serem utilizados na alcoólise de óleos vegetais. A composição dos catalisadores estudados foi Al₂O₃/SnO (80/20), Al₂O₃/ZnO (80/20) e óxido de alumínio. Todos os catalisadores apresentaram atividade com uma conversão em torno de 80% depois de 4 horas a 60 °C, com exceção óxido de alumínio puro que apresentou uma

conversão de 30%. Os autores concluíram que esses óxidos metálicos são ativos para a reação de transesterificação.

MARCINIUK *et al.* (2007) utilizou o difosfato ácido de lantânio como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação de óleo de soja com o metanol. Foi alcançado 95% de conversão em 120 minutos a uma temperatura de 175°C e razão molar óleo:álcool de 1:12 e 5% (m/m) de catalisador. Os autores mostram que o catalisador estudado pode ser usado em reações com etanol hidratado sem perder a sua atividade, pois os sólidos perdem a atividades frente a pequenas quantidades de água. No reciclo, após três usos o catalisador apresentou perdas em seu rendimento, o que pode comprometer o seu uso no sistema de produção contínua.

Na reação de esterificação, ARANDA *et al.* (2008) estudaram o uso de catalisadores na síntese de um rejeito da produção de óleo de palma rico em ácido graxo com metanol utilizando como catalisador algumas zeólitas (Beta, CBV760, HMOR e HZSM5), ácido p-tolueno sulfônico e dois óxidos de nióbio com diferentes granulometrias. O óxido de nióbio e o ácido p-tolueno sulfônico foram os catalisadores que apresentaram maior atividade, com conversões acima de 70% a 130°C em 15 minutos de reação.

Ainda em relação à esterificação o estudo de GONÇALVES *et al.* (2007) estudaram a atividade dos principais ácidos graxos encontrados nas oleaginosas (linoléico, oléico, láurico, palmítico e esteárico). As conversões encontradas ficaram entre 85% e 92% utilizando o óxido de nióbio como catalisador heterogêneo. Os autores concluíram que o grau de insaturação e a diminuição do tamanho da cadeia carbônica estão diretamente relacionados à reatividade da esterificação com o óxido de nióbio.

Existem alguns catalisadores ácidos que possuem sítios ativos com uma alta força ácida. Eles são conhecidos como superácidos, pois possuem uma força ácida maior do que o ácido sulfúrico 100%. Quando é adicionado algum oxianion como o SO_4^{2-} em alguns óxidos como TiO_2 e ZrO_2 pode-se produzir os catalisadores superácidos (MARTINS e SCHMAL, 2006).

ALMEIDA *et al.* (2008) estudaram a reação de transesterificação utilizando a titânia sulfatada com diferentes concentrações de sulfato. O catalisador apresentou uma alta atividade na metanólise de óleo de soja e de mamona à 120°C para 60 minutos, com conversões em biodiesel de 40% e 25% respectivamente. Os

autores associaram essa atividade à alta área superficial, ao volume de poros e a um alto percentual do grupo de sulfato.

LÓPEZ *et al.* (2008) estudaram três tipos de catalisadores heterogêneos modificando a zircônia: zircônia sulfatada, titânia/zircônia e zircônia/tungstênio. Os catalisadores foram avaliados nas reações de transesterificação e esterificação sob as mesmas condições reacionais. A zircônia sulfatada apresentou maior atividade em ambas as reações, chegando a conversões maiores que 60% para a reação de esterificação a 75°C, enquanto que a zircônia/tungstênio chegou a pouco mais de 20% e a titânia/zircônia pouco menos de 10%. Já na reação de transesterificação a titânia/zircônia mostrou-se mais ativa do que a zircônia/tungstênio na temperatura de 120°C, alcançando uma conversão de 20% depois de 20 horas de reação.

Os autores observaram que a titânia/zircônia foi mais ativa na reação de transesterificação devido aos seus sítios básicos, que provavelmente são envenenados na presença de ácidos graxos durante a esterificação. Porém, a zircônia/tungstênio encontra-se como o mais adequado destes catalisadores para a realização dessas reações, pois é mais ativa do que a titânia/zircônia na reação de esterificação e pode ser mais facilmente regenerado do que a zircônia sulfatada com uma simples re-calcinação com ar.

O trabalho de DI SERIO *et al.* (2008) apresenta uma revisão sobre o uso de catalisadores heterogêneos ácidos e básicos para a síntese de biodiesel. Os autores mostram a importância da estabilidade do catalisador para a aplicação industrial, o que é pouco estudado pela maioria dos trabalhos. O trabalho mostra também que algumas características são fundamentais para os catalisadores em desenvolvimento tais como: ter atividade na esterificação e transesterificação, não perder atividade com a presença de água, ser ativo em baixas temperaturas, ser seletivo e não lixiviar nas condições de operação. Na **Tabela 3** são apresentadas as vantagens e desvantagens para utilização dos catalisadores heterogêneos básicos e ácidos.

Tabela 3: Vantagens e desvantagens para utilização dos catalisadores heterogêneos básicos e ácidos. Adaptado de LEUNG *et al.* (2010).

Tipo	Exemplos	Vantagens	Desvantagens
Heterogêneos Básicos	CaO, CaTiO ₃ , CaZrO ₃ , CaO– CeO ₂ , CaMnO ₃ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , KOH/Al ₂ O ₃ , KOH/NaY, Al ₂ O ₃ /KI,	Não-corrosivo, ambientalmente correto, reciclável, apresenta menos problemas, fácil separação, alta seletividade e estabilidade.	Purificação da matéria-prima, condições anidras, alta razão molar requerida, temperatura e pressão elevadas, alto custo, limitações de difusões
Heterogêneos ácidos	ZnO/I ₂ , ZrO ₂ /SO ₄ , TiO ₂ /SO ₄ 4, Amberlyst-15, Nafion-NR50, nióbio ácido.	Catalisa esterificação e transesterificação simultaneamente, reciclável, ambientalmente correto.	Baixas concentrações de sítios ácidos, baixa microporosidade, limitações de difusões, alto custo.

4. REATOR MICRO-ONDAS

4.1 Fundamentos

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas que possuem uma faixa de frequência situadas no espectro de energia de 0,3 a 300 GHz, correspondendo a um intervalo de comprimento variando entre 0,001 e 1m. A maior parte dessa radiação é utilizada para fins de comunicação e para fins de aquecimento é permitida apenas a utilização das micro-ondas na frequência de 900 MHz e 2,45 GHz (CLARK *et al.*, 1996).

O mecanismo de aquecimento induzido pela irradiação das micro-ondas é diferente do convencional, pois o aquecimento ocorre no interior até a superfície da matéria. Isso possibilita um aquecimento volumétrico do material e provoca a formação de gradientes de temperaturas e fluxos de calor invertidos quando comparado ao aquecimento convencional como pode ser mostrado na Figura 7 (BARBOZA *et al.*, 2001; MENEZES *et al.*, 2007).

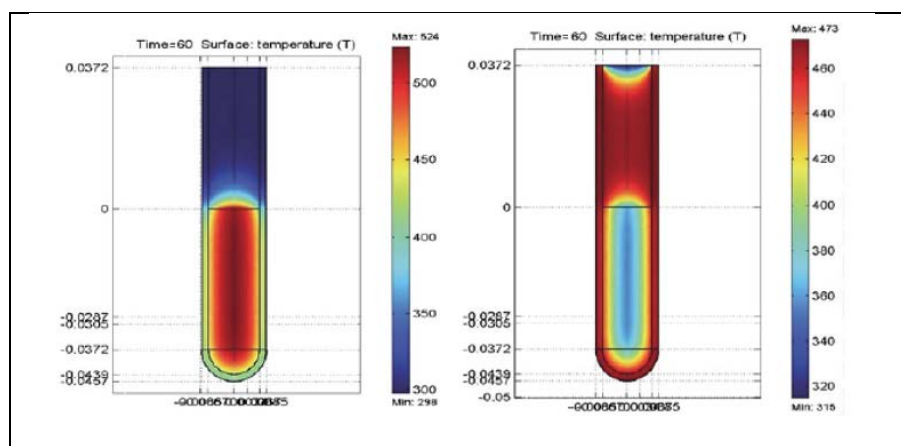


Figura 7: Perfil da temperatura depois de 60 segundos irradiado por micro-ondas (esquerda) comparado com o aquecimento convencional (direito). A escala de temperatura encontra em kelvin – (HOZ *et al.*, 2004).

Os mecanismos que regem a aquecimento através da irradiação das micro-ondas, também conhecido como aquecimento dielétrico, são a rotação dipolo e a condução iônica. A rotação dipolo está relacionada com o alinhamento das moléculas quando o campo elétrico é aplicado. Com a remoção do campo elétrico as moléculas voltam ao estado de origem, gerando atrito entre as moléculas e liberando essa energia absorvida na forma de calor, como pode ser observado na Figura 8. A

condução iônica ocorre devido à migração de íons dissolvidos quando o campo eletromagnético está aplicado, gerando calor através de perdas por fricção (SANSEVERINO, 2001; FORTUNY *et al.*, 2008).

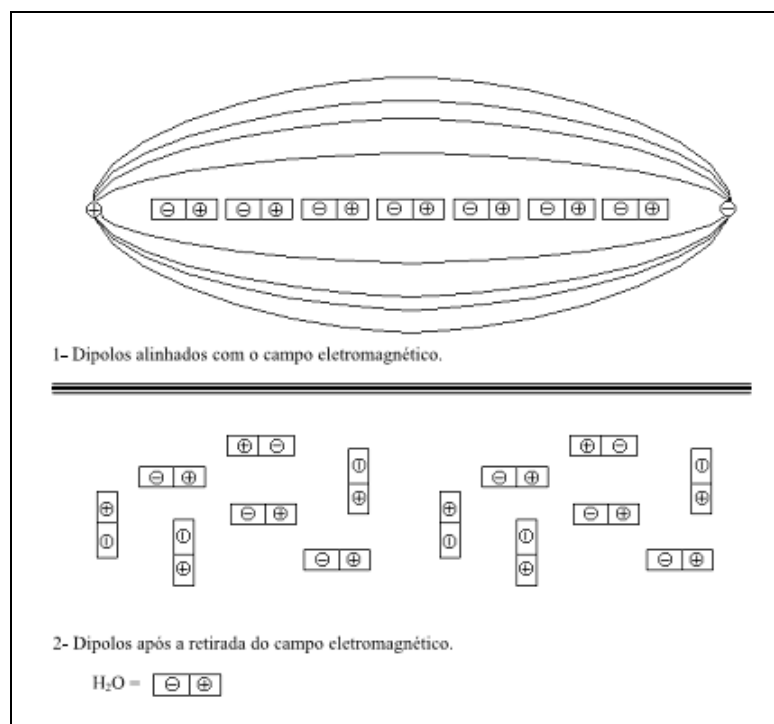


Figura 8: Moléculas de água com e sem influência do campo elétrico. SANSEVERINO (2002).

O interesse da aplicação das micro-ondas em processos químicos ocorre devido à aceleração da reação e aumentando a taxa de aquecimento o que não pode ser reproduzido com o aquecimento convencional, já que no aquecimento convencional as taxas de aquecimento são mais lentas e depende da condutividade térmica do material, das diferenças de temperatura criadas ao longo do material e das correntes convectivas (DE LA HOZ *et al.*, 2005).

Quando o material a ser aquecido é uma mistura, pode ocorrer a formação de pontos quentes no interior da mistura, ou seja, regiões onde a temperatura é maior do que a temperatura média da mistura. Isso ocorre devido à seletividade do aquecimento dielétrico, onde determinadas matérias polares possuem maior facilidade para aquecer de acordo com as propriedades dielétricas de cada substância (CLARK *et al.*, 1996).

A literatura estudada mostra que a irradiação micro-ondas pode ser responsável por algumas alterações nas propriedades das matérias (aumento no

ponto de ebulição de alguns líquidos), modificação nas taxas cinéticas das reações (maiores velocidades reacionais) e o aumento da regioseletividade em reações orgânicas. Alguns efeitos nos sistemas reacionais não puramente térmicos quando irradiado por micro-ondas são apontados por relatos da literatura. Segundo esses relatos, a irradiação por micro-ondas resulta na alteração de propriedades termodinâmicas de sistemas reacionais. Um exemplo deste efeito seria a redução da energia livre de Gibbs da ativação de reações.

Acredita-se que as micro-ondas favorecem a eficiência das colisões moleculares, devido à orientação das moléculas polares envolvidas na reação. A Tabela 4 resume as principais diferenças entre os tipos de aquecimento via micro-ondas e o convencional (SANSEVERINO, 2002; DE LA HOZ *et al.*, 2005; FORTUNY *et al.*, 2008).

Tabela 4: Comparação do aquecimento via micro-ondas e convencional

Propriedade	Aquecimento via micro-ondas	Aquecimento convencional
Velocidade	Rápido	Lento
Modo de transferência	Acoplamento energético	Condução/Convecção
Mecanismo	Acoplamento a nível molecular	Aquecimento superficial
Forma de propagação	Volumétrico	Superficial
Dependência das propriedades do material	Maior	Menor
Seletividade	Seletivo	Não-seletivo
Ponto de ebulição do solvente	Maior	Menor
Dimensão dos equipamentos	Reduzida	Elevada

Os efeitos resultantes da irradiação de micro-ondas são multifacetados e não foram totalmente esclarecidos. Porém, independente da natureza do efeito, pode-se concluir a existência do “efeito micro-ondas”, que gera vantagens interessantes para uma serie de aplicações.

4.2 Interação de materiais sólidos com a radiação micro-ondas

Assim como as ondas visíveis, as micro-ondas obedecem às leis físicas da óptica e podem ser transmitidas, refletidas ou absorvidas. Logo, há três tipos de materiais, de acordo com a interação das micro-ondas. Existem os materiais que são transparentes às micro-ondas e, que permitem a passagem das ondas, sem perdas significativas de energia, como a alumina em temperatura ambiente. Há os materiais opacos, que refletem as ondas eletromagnéticas, tendo como principais representantes os metais. E por fim, há os materiais que absorvem as micro-ondas. Esta é a classe de materiais mais importante para aplicações utilizando as micro-ondas, e possui dois grupos representativos: os que possuem altas perdas dielétricas e materiais com absorção mista (RAO *et al.*, 1999; BYKOV *et al.*, 2001; MENEZES *et al.*, 2007).

Os materiais com altas perdas dielétricas contêm uma ou mais fases e possuem uma boa interação com as micro-ondas absorvendo-as com eficiência, provocando o seu rápido aquecimento. O Co_2O_3 , MnO_2 , NiO , CuO , SiC são exemplos de materiais que se enquadram nessa categoria. Os materiais que possuem absorção mista são constituídos de uma matriz que é um material isolante com baixas perdas, e uma fase dispersa (ou fases) que contêm materiais com elevadas perdas dielétricas (MENEZES *et al.*, 2007).

A quantidade de ondas absorvidas por materiais dielétricos está relacionada com a sua permissividade dielétrica (ϵ^*) que depende da frequência da radiação (ω). Outra variável que está relacionada é o fator de perdas, que é uma medida da energia dissipada na forma de calor dentro do material, enquanto a constante dielétrica é uma medida da quantidade de energia armazenada no material na forma de campo elétrico (BYKOV *et al.*, 2001).

Com a penetração e a propagação das micro-ondas em um material dielétrico é gerado um campo elétrico interno dentro do volume afetado, induzindo o movimento translacional das cargas livres e ligadas (íons ou elétrons) e a rotação de cargas complexas (dipolos). O atrito desses movimentos induzidos pelo campo elétrico gerado provoca perdas e diminui o campo elétrico. A resultante desse fenômeno é o aquecimento do material, também conhecido como aquecimento dielétrico (RAO *et al.*, 1999; BYKOV *et al.*, 2000).

Esse aquecimento pode ocorrer por processos de polarização ou condução. O processo de polarização consiste no deslocamento a pequenas distâncias das cargas, através da formação e rotação dos dipolos elétricos ou magnéticos. Já a condução ocorre devido ao transporte de cargas de “grandes” distâncias (comparativamente a rotação) (RAO *et al.*, 1999; MENEZES *et al.*, 2007).

Segundo MENEZES *et al.* (2007) a profundidade de penetração ou distância de atenuação, que se refere à atenuação do campo elétrico à medida que as micro-ondas penetram e se propagam dentro do material. Na a Figura 9 é possível observar como a profundidade de penetração diminui com o aumento da temperatura. Esse aumento faz com que o material absorva mais eficientemente a irradiação devido ao aumento na da tangente de perdas.

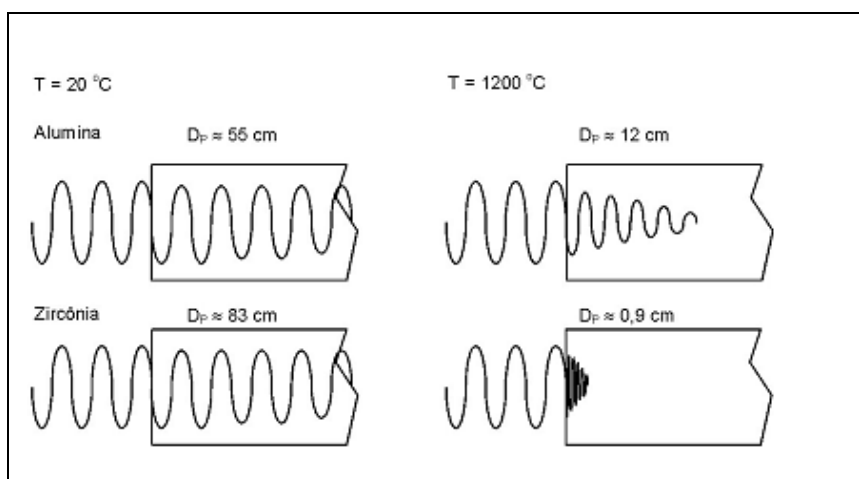


Figura 9: Profundidade de penetração (DP) de micro-ondas em 2,45 GHz para alumina A16SG (densidade 98%) e zircônia HSY-3 (densidade 98%). Fonte: MENEZES *et al.* (2007).

Essa atenuação do campo é descrita pela distância a partir da superfície onde o campo elétrico é reduzido a metade do valor inicial. Outro parâmetro importante é o coeficiente de reflexão, que é definido como a função de potência refletida da onda eletromagnética incidente na superfície do material (RAO *et al.*, 1999; MENEZES *et al.*, 2007).

Materiais com elevada condutância, como os metais, possuem elevados fatores de perdas dielétricas, o que gera em profundidades de penetração próxima de zero, sendo então considerados refletores. Os que possuem baixo fator de perdas dielétricas possuem grande profundidade de penetração, porém muita pouca energia é absorvida pelo material, que é considerado transparente para as micro-

ondas. Logo os materiais que possuem perdas dielétricas com valores intermediários aos dois casos possuem um melhor aquecimento dielétrico (MENEZES *et al.*, 2007).

O fator de perdas (ϵ'') e a constante dielétrica (ϵ'), são funções da frequência da radiação, porém esses parâmetros podem variar em função da temperatura do material. À medida que a temperatura aumenta ocorre o incremento nos valores da constante dielétrica e do fator de perdas (RAO *et al.*, 1999; MENEZES *et al.*, 2007). O valor dessas propriedades de alguns materiais pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5. Constante dielétrica, fator de perda dielétrica e de dissipação de algumas substâncias (25 °C e 3 GHz). Em negrito, os materiais sólidos. (NALWA, 1999)

Material	ϵ'	ϵ''	Tan $\delta \times 10^4$
Metanol	32,6	21,48	6590
Etanol	24,3	22,86	9410
Água (25°C)	76,7	12,04	1570
NaCl aq. 0,1M	75,5	18,12	2400
NaCl aq. 0,5M	67	41,87	6250
Heptano	1,9	0,00019	1
CCl ₄	2,2	0,00088	4
ZrO₂	12,5	-	-
TiO₂	100	-	1
Gelo	3,2	0,0028	9

Essas propriedades também podem ser alteradas com a adição de compostos com boa interação com as micro-ondas. O trabalho de TSUNOOKA *et al.* (2003) estudou as propriedades dielétricas de uma cerâmica composta por silicato de magnésio após a adição de TiO₂. Os autores observaram que com a adição do TiO₂ a constante dielétrica foi incrementada. LEI *et al.* (2007), investigaram as propriedades dielétricas da adição de TiO₂ no ZnAl₂O₄. Novamente foi observado que a adição do óxido de titânio provoca um incremento na constante dielétrica, devido a alteração nas propriedades dielétricas.

No trabalho de CHEMAT *et al.* (1997) os autores adicionaram pequenas concentrações de grafite no sistema de 2 propanol e ácido 2,4,6-trimetilbenzóico com ácido p-tolueno sulfônico como catalisador. Foi observado que as taxas reacionais foram incrementadas com a adição de grafite devido aos efeitos térmicos provocados por essa substância. Assim, a presença de compostos com alta constante dielétrica pode provocar altas taxas reacionais devido à formação de pontos quentes no sistema reacional. Tendo em vista a influência decisiva da composição do meio sobre o desempenho do aquecimento dielétrico, a adição ou modificação de compostos que tenha uma boa interação com as micro-ondas e que possuam atividade catalítica na produção de biodiesel pode gerar catalisadores altamente eficientes quando utilizados em reatores micro-ondas para a produção de biodiesel.

4.3 Aplicação das micro-ondas para produção de biodiesel

O biodiesel pode ser produzido a baixa temperatura quando são utilizados catalisadores básicos, porém, com utilização da catálise ácida e de catalisadores heterogêneos são requeridas altas temperaturas. Neste cenário, o aquecimento dielétrico aparece como uma alternativa para produção de biodiesel, tendo em vista que esse tipo de aquecimento pode acelerar a cinética e reduzir o tempo da reação (AZACAN *et al.*, 2007).

Um dos primeiros trabalhos que estudou o comportamento cinético da esterificação via micro-ondas do ácido acético com álcool isopentílico foi o estudo de KABZA *et al.* (2000). Vale ressaltar que este trabalho não tinha como objetivo a síntese de biodiesel. O sistema catalítico empregado consistia numa resina de troca iônica com grupos sulfônicos incorporados numa estrutura polimérica. Os autores não observaram incremento na taxa reacional do sistema.

Já o trabalho de SAIFUDDIN *et al.* (2004) mostra rendimentos maiores que 90% com 3 minutos de reação e temperaturas de 60°C. Os autores estudaram a aplicação da irradiação das micro-ondas na síntese de ésteres de etila, utilizando um óleo de fritura usado, NaOH como catalisador e excesso de álcool de 100% em relação a estequiometria da reação. PIPUS *et al.* (2002) estudaram a esterificação do ácido benzóico com 2-etilhexanol com o álcool em excesso. Para esse sistema,

não foram encontradas diferenças significativas nas constantes cinéticas entre os dois sistemas de aquecimento (convencional e dielétrico).

Em relação às patentes, foram encontradas algumas aplicações da irradiação de micro-ondas na produção de biodiesel. FRATADOCCHI (2003) criou equipamentos para realização de reação de hidrólise e esterificação de óleos vegetais assistida por micro-ondas em modo batelada e contínuo em escala industrial. Os testes mostraram que nas unidades assistidas por micro-ondas os tempos reacionais foram reduzidos em até 04 vezes, mesmo para as reações conduzidas em proporções estequiométricas.

PORTNOFF *et al.* (2006 e 2008) apresentaram métodos para produção de biodiesel, os quais consistem na transesterificação, esterificação e numa combinação da transesterificação e esterificação. Os autores observaram uma conversão de 81 % para a transesterificação de óleo de soja catalisada por hidróxido de cálcio (2%) com 20 minutos de reação, com razão molar álcool/ácido de 6:1. Na esterificação, os autores realizaram a reação com uma temperatura de 120°C, razão molar 6:1 e com 5% de concentração de catalisador obtendo uma conversão de 99% depois de 60 minutos de reação.

No trabalho de MELO-JÚNIOR *et al.* (2009) foi investigada a esterificação não catalítica de ácidos graxos sob a irradiação de micro-ondas. Foi avaliado o tipo de álcool, a temperatura, a razão molar e a potência de irradiação das micro-ondas. Os resultados apresentaram uma conversão de 60% em 60 minutos de reação a 200°C. Os autores concluíram que a esterificação apresentou resultados similares ao aquecimento convencional, mas com taxas de aquecimento mais rápidas.

Em relação à produção em escala industrial, não foram encontrados relatos na literatura, porém há estudos que mostram um *scale up* para reatores de micro-ondas que são utilizados em modo batelada com capacidade de 5 litros e unidades de fluxo contínuo. Foi observado que não houve mudanças nas taxas reacionais obtidas em reatores de menor escala (LEADBEATER *et al.* 2008).

De acordo com a literatura estudada, observa-se que a produção de biodiesel pode ser beneficiada com o uso da radiação das micro-ondas, dependendo das propriedades dielétricas dos sistemas reacionais. Logo, sistemas reacionais que contenham componentes com alta constante dielétrica podem gerar altas taxas cinéticas através da conversão das micro-ondas em calor.

4.4 Reação de transesterificação catalítica via micro-ondas

A quantidade de trabalhos publicados na literatura científica que trata sobre a transesterificação catalítica em reatores micro-ondas cresce a cada ano, tanto com o uso de catalisadores básicos quanto ácidos. Na literatura pesquisada a maior parte dos trabalhos trata da utilização de catalisadores homogêneos. A utilização desses catalisadores homogêneos básicos foi investigado por LEADBEATER *et al.* (2006). Os autores obtiveram conversões em torno de 98% em apenas 1 minuto na transesterificação da trioleína com metanol e KOH como catalisador, a uma temperatura de 50°C.

Em outro trabalho, AZCAN *et al.* (2007) compararam as taxas cinéticas do reator micro-ondas com o reator convencional na reação de transesterificação. O sistema em estudo foi a produção de ésteres de metila produzidos a partir de óleo de algodão utilizando o KOH como catalisador. A reação ocorreu a uma temperatura de 60°C e um tempo de 7 minutos. Foram obtidos rendimentos maiores que 90% com uma alta pureza do biodiesel produzido (>90%). O estudo mostrou que a reação conduzida em reatores convencionais, com rendimentos e purezas similares ao obtidos em reatores micro-ondas, são atingidos em tempos reacionais maiores, concluindo que as radiações eletromagnéticas promovem maiores taxas reacionais.

A Tabela 6 resume condições experimentais otimizadas e rendimentos de diversos trabalhos considerando a transesterificação catalítica de óleos vegetais com metanol utilizando catalisadores homogêneos e heterogêneos em reator micro-ondas e reator convencional.

De acordo com os dados da tabela, o tempo reacional do reator micro-ondas é muito inferior ao reator convencional, mesmo com temperaturas menores, confirmando que a irradiação de micro-ondas é bastante promissora para a síntese de biodiesel.

A aplicação da catálise homogênea ácida na reação de transesterificação em reator micro-ondas foi realizada por DALL'OGGIO *et al.* (2006). O estudo consistiu na reação de etanolise empregando o ácido sulfúrico como catalisador com uma concentração de 2% em relação ao volume do óleo, contudo o artigo não informou a temperatura da reação. As conversões atingidas foram superiores a 90%

em 15 minutos de reação, tempo que pode ser considerado baixo, pois a cinética desse catalisador é tida como mais lenta do que os de natureza básica.

Tabela 6: Condições experimentais e rendimentos para reações de metanólise de óleos vegetais via catálise homogênea básica conduzidas com excesso de metanol em reator micro-ondas (MO) e reator convencional (CN).

Tipo de aquecimento	Razão Molar (álcool/óleo)	Catalisador	Temp. °C	Tempo reacional min	Rendimento %	Referência
CN	7,5:1	NaOH	70	15	87,5	LEUNG <i>et al.</i> 2006
CN	6:1	KOH	65	15	>85	MEHER <i>et al.</i> , 2006
CN	6:1	SiO ₂ /50% H ₂ SO ₄	60	180	>95	PERIN <i>et al.</i> 2008
MO	18:1	NaOH	60	1	97	HERNANDO <i>et al.</i> , 2007
MO	6:1	KOH	50	5	93,7	AZCAN <i>et al.</i> 2008
MO	6:1	KOH	50	1	98,0	LEADBEATER <i>et al.</i> 2006
MO	12:1	Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	60	10	96,22	ZANG <i>et al.</i> 2010
MO	6:1	SiO ₂ /50% H ₂ SO ₄	60	30	95	PERIN <i>et al.</i> 2008
MO	9:1	H ₂ SO ₄	–	40	>80	DALL’OGLIO <i>et al.</i> 2006
MO	9:1	BaO	75	4	94%	PATIL <i>et al.</i> 2010
MO	9:1	SrO	80	4	96%	PATIL <i>et al.</i> 2010

LEADBEATER *et al.* (2008) mostram o uso de catalisadores homogêneos ácidos na reação de transesterificação assistida por micro-ondas. A conversão atingida foi de 93% utilizando o ácido sulfúrico como catalisador para 2 minutos de reação a uma temperatura de 120°C. No mesmo estudo foi realizado um teste com o hidróxido de potássio nas mesmas condições. A conversão encontrada foi de 93%, a mesma encontrada para o ácido sulfúrico, porém com apenas 1 minuto de reação.

Quanto ao uso de catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação assistida por micro-ondas, MAZZOCCHIA *et al.* (2004) estudaram um sistema composto por óleo de colza com álcool em excesso a uma temperatura de 170 °C. Os catalisadores utilizados foram o hidróxido de bário e argilas minerais. Foi observada uma alta taxa de aquecimento quando comparado com o aquecimento convencional. Os autores verificaram um incremento nas taxas

cinéticas, ocorrendo uma conversão > 97% em 15 minutos de reação utilizando o metanol como álcool.

CHEMAT *et al.* (1997) observaram a formação de “pontos quentes” devido à adição de grafite que possui propriedades dielétricas específicas que incrementam as taxas de aquecimento quando irradiadas por micro-ondas. Sendo assim, foram realizados testes de esterificação do ácido 2,4,6-trimetilbenzóico com 2-propanol e catalisada por ácido p-tolueno sulfônico adicionando pequenas quantidades de grafite. Os autores observaram um alto incremento (12 vezes) nas taxas reacionais com a adição do grafite gerado pelos efeitos térmicos locais provocados por este composto.

O artigo de YUAN *et al.* (2009) relata também a utilização de catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel. Foi estudada a transesterificação de óleo de mamona com catálise ácida, utilizando como catalisador o H_2SO_4 impregnado em carvão ativado (H_2SO_4/C). Os autores mostraram que a reação alcançou a conversão máxima de 94% com uma razão molar de 12:1 e uma concentração de H_2SO_4/C de 5% em peso em relação à massa do óleo com um tempo reacional de 60 minutos e range de temperatura de 55 a 70°C. Já utilizando o H_2SO_4 como catalisador homogêneo a reação alcançou uma conversão em torno de 50% nas mesmas condições reacionais. Concluiu-se, então, que as micro-ondas são seletivas e provocam um rápido aquecimento, ocorrendo a formação de “pontos quentes”, devido à capacidade do catalisador de transformar as micro-ondas em calor, aumentando a temperatura do sistema reacional, que provoca um incremento nas taxas cinéticas e conseqüentemente da conversão obtida. Os autores concluíram, no sistema estudado, que os catalisadores heterogêneos são mais eficientes do que os catalisadores homogêneos sob a irradiação de micro-ondas.

ZHANG *et al.*(2010), estudaram o uso de $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$, que são heteropoliácidos (HPA), como catalisador na reação de transesterificação sob irradiação de micro-ondas. O equipamento utilizado foi o MARS-II (1000 W, 2450 MHz) da SINEO, utilizando um volume reacional de 50 mL. Foi avaliado o tempo, temperatura, razão molar (álcool:óleo), concentração de catalisador e desativação do catalisador. No trabalho os autores mostraram uma conversão de 96,22% sob condições otimizadas onde a temperatura foi de 60°C, 10 minutos, razão molar 12:1, 1% de concentração de catalisador e uma atividade catalítica mantida por 9 reações

seguidas. Os autores concluíram que a atividade do catalisador está relacionada à sua força ácida.

PATIL *et al.* (2010) compararam dois catalisadores homogêneos (NaOH e KOH) e dois óxidos metálicos como catalisadores heterogêneos (BaO e SrO) para produção de biodiesel através da transesterificação utilizando a irradiação de micro-ondas num equipamento doméstico com potencia de 800 W e um volume reacional de 250 mL. A razão molar álcool:óleo utilizada foi de 9:1 para todas as reações. Para o hidróxido de potássio a concentração utilizada foi de 1% em relação ao óleo, enquanto que a concentração utilizada para o hidróxido de potássio foi de 0,5%. Para o óxido de bário e o óxido de estrôncio, a concentração do catalisador foi de 1,5% e 2%, respectivamente. O tempo reacional utilizado para os catalisadores heterogêneos foi 4 minutos e para os homogêneos foi de 60 segundos. A temperatura estuda foi de 75°C. As conversões chegaram a 95% e 94% para o NaOH e KOH, respectivamente. Os sistemas BaO e SrO alcançaram conversões de 94% e 95%, respectivamente. Apesar de um tempo reacional maior para os catalisadores heterogêneos (2–4 vezes maior), os autores observaram que eles podem ser facilmente recuperados e utilizados em várias reações. Em relação ao efeito das micro-ondas, quando comparado com o aquecimento convencional, foi observada uma redução no tempo de aquecimento e uma redução na energia consumida na ordem de 23 vezes, indicando que o controle adequado da dissipação de energia resultará em um uso eficaz das micro-ondas, reduzindo o consumo energético para a reação.

Em relação às patentes, KADDOURI (2001) utilizou o aquecimento através da irradiação de micro-ondas na produção de biodiesel por meio da reação de transesterificação de óleos vegetais via catálise homogênea básica a partir de glicerol e alcoóis de cadeia curta. Os dados obtidos dos experimentos mostram que o aquecimento dielétrico promove um incremento nas taxas cinéticas reduzindo os tempos reacionais em até 10 vezes.

A rota de produção de biodiesel através da transesterificação de óleos vegetais com a utilização de catalisador homogêneo básico assistida por micro-ondas foi patenteada por PORTER *et al.* (2006). Os autores usaram a aplicação das micro-ondas na etapa de síntese e nas etapas de purificação dos produtos. Foi verificado que a separação por decantação das fases é mais rápida quando o sistema está submetido à irradiação por micro-ondas.

As vantagens cinéticas podem ser verificadas nos trabalhos apresentados quando a reação de transesterificação é submetida à irradiação de micro-ondas quando comparadas ao sistema de aquecimento convencional. Essas vantagens podem ser o rápido aquecimento e/ou melhoria na interação entre o óleo, o álcool e o catalisador. Porém não há um consenso sobre o que provoca tais melhorias. Conhecendo a diversidade de rotas da transesterificação, é necessário um estudo específico para caracterizar as eventuais vantagens cinéticas das reações assistidas por micro-ondas para um dado sistema reacional.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos desta dissertação foram realizados no Laboratório de Sistema Coloidais e Dispersões (LSCD), Laboratório de Engenharia de Petróleo (LEP) e Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Tecnologias Limpas (LTTL), no Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) da Universidade Tiradentes (UNIT). Estes laboratórios recentemente foram unificados no denominado Núcleo de Estudos de Sistemas Coloidais (NUESC). A caracterização dos catalisadores foi realizada no Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL, no Laboratório de B combustíveis e Energia (LABEN) da UFAL e no Laboratório Greentec na Escola de Química (UFRJ).

Materiais

Para a síntese dos catalisadores os materiais utilizados foram o óxido de titânio - TiO_2 Aeroxide P25 da Evonik, hidróxido de zircônia - $\text{Zr}(\text{OH})_4$, 97% da Aldrich e sulfato de amônia (Synth).

Os reagentes utilizados para a síntese de biodiesel foram: óleo de soja comercial (Soya); Álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 99,5% PA, anidro (MERCK); Álcool metílico (CH_3OH) 99,5% PA, anidro (MERCK); Ácido sulfúrico 99,8% (VETEC), como catalisador ácido homogêneo; para o procedimento de lavagem utilizou-se Hexano (C_6H_{14}) mistura de isômeros (Fmaia), sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) PA (NUCLEAR) e solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) PA (Synth).

5.2 Equipamentos e Metodologia

5.2.1 Equipamentos

Reator Micro-ondas

Os testes foram conduzidos em batelada num reator micro-ondas Synthos 3000 da Anton Paar do tipo multimodo (**Figura 10**), composto por um rotor giratório com capacidade para 8 frascos de quartzo, com volume máximo de 80 ml cada. O

equipamento possui dois magnétrons, gerando radiações a uma frequência de 2,45 GHz, com uma potência máxima de 1400 W.

O equipamento permite realizar reações em temperaturas de até 300°C e em pressões de até 80 bar. Um sistema de pressurização é acoplado à unidade para pressurizar os frascos com gases inertes à reação, onde neste trabalho empregou-se o nitrogênio. A pressurização é necessária para minimizar a quantidade de álcool volatilizado, mantendo-o na fase líquida, pois esse na fase gasosa apresenta baixa capacidade de gerar calor via irradiação micro-ondas. A unidade micro-ondas possui sensores de pressão e temperatura e permite estabelecer distintos programas de aquecimento, nos quais podem ser estabelecidos perfis com potência ou temperatura controlada. A temperatura é medida no fundo de cada tubo por um dispositivo infravermelho, ao passo que o tubo 1 possui um sensor de temperatura a gás no seio do fluido. A **Figura 10** apresenta a unidade reacional utilizada para a síntese de biodiesel empregando irradiação micro-ondas, o corpo giratório que é colocado no reator e os tubos de quartzo com seus respectivos invólucros.



Figura 10: Reator micro-ondas Synthos 3000 e base giratória e tubos de quartzo

Reator Micro-ondas CEM

Outro equipamento utilizado neste trabalho foi o reator micro-ondas monomodo da marca CEM, modelo Discover, ilustrado na **Figura 11**. Este equipamento possui uma única cavidade com sete pontos diferentes de emissão das micro-ondas, potência máxima de 300 W e recipiente de vidro, tipo tubo, com

volumes de 10 mL e 35 mL. Também possui acessórios para a utilização de balões de vidro com fundo redondo com até 100 mL, em sistema aberto utilizando o condensador.



Figura 11: Micro-ondas CEM, modelo Discover com detalhes da cavidade única.

O equipamento Discover (CEM) tem uma agitação mais favorecida pelo modelo de frasco e único ponto de agitação central, mantendo ainda mais a estabilidade da mistura no meio reacional óleo/álcool/catalisador. O *software* operacional do equipamento faz o controle instantâneo de tempo, pressão, temperatura e potência, parâmetros que podem inclusive ser alterados no decorrer da reação.

Ainda possui modos de trabalhos distintos que variam a forma de emissão das micro-ondas no reator. Neste trabalho foram utilizados apenas dois: o modo *dinamic*, onde as ondas são emitidas apenas para manter constante a temperatura estabelecida pelo operador, isto é, de início há uma emissão acentuada para se chegar à temperatura de trabalho e depois a emissão é mínima, apenas para manter esta temperatura; e o modo *Fixed Power*, onde o equipamento emite picos instantâneos de ondas durante todo o tempo de reação e, sempre que a temperatura começa a diminuir, é emitido novo pico.

Entretanto, quando é utilizado o modo *Fixed Power* com a função “sem controle de temperatura”, as ondas são emitidas em potência máxima, estabelecida pelo operador, durante todo o tempo de reação.

Cromatógrafo VARIAN para análises da reação

A análise da conversão pós-reação foi realizada por cromatografia gasosa, em equipamento da marca VARIAN, modelo CP-3800 (**Figura 12**), equipado com detector de ionização de chama (FID), e para a separação dos compostos foi usado uma coluna DB-waxetr (CA, EUA) de 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme, com fluxo de hidrogênio constante de 1,5 mL/min.

O método utilizado foi baseado na norma EM ISSO 5508, para determinação do percentual de ésteres metílicos e etílicos presentes em amostras. Tendo como temperatura do detector e injetor a 250°C, temperatura do forno e da coluna em 230°C e fluxo do gás de arraste em 1 mL/min.



Figura 12: Cromatógrafo gasoso - Marca VARIAN modelo CP-3800.

5.2.2 Metodologia para síntese dos catalisadores

Sulfatação da Zircônia

O catalisador foi sulfatado a partir de uma mistura de 10 g de $Zr(OH)_4$ suspenso em 200 mL de água deionizada. Em seguida foi adicionada uma massa de $(NH_4)_2SO_4$, fazendo uma mistura, sendo que foram utilizadas duas razões molares $Zr(OH)_4/(NH_4)_2SO_4$, de 1:0,3 e 1:6. As misturas foram agitadas à temperatura

ambiente por duas horas, lavadas com água deionizada e filtrada com um funil de vidro sinterizado até pH neutro e seca na estufa a 100°C por 12 horas. Em seguida foi calcinada por 5 horas a 500°C, utilizando uma rampa de aquecimento com 5°C/minuto com fluxo de ar. Essa metodologia foi adaptada do trabalho de STICHERT *et al.* (2001).

Para esse catalisador foi realizada uma re-sulfatação, repetindo o procedimento completo da sulfatação utilizando a razão molar hidróxido de zircônia: sulfato de amônia de 1:6. O objetivo desse procedimento foi avaliar o aumento da acidez da superfície do catalisador com a adsorção do sulfato. Esse procedimento foi repetido cinco vezes, sendo retirada uma alíquota em cada etapa para caracterização. As amostras foram denominadas 1 ZrO₂/SO₄, 3 ZrO₂/SO₄ e 5 ZrO₂/SO₄.

Sulfatação da Titânia

A titânia foi sulfatada a partir de uma mistura de 20 g de óxido de titânio e aproximadamente 20,83 mL de uma solução 0,5 M de H₂SO₄. Foram adicionados 100 mL de água deionizada para promover uma melhor agitação na mistura. O volume de sulfato adicionado foi de 5% em relação à massa do óxido de titânio. A mistura foi preparada à temperatura ambiente (25 °C) sob agitação constante por 3 horas. Posteriormente foi realizada outra preparação a 100°C sob refluxo e agitação constante a uma temperatura de por 3 horas. Em seguida, em ambos os casos, foi lavada com água deionizada e filtrada com um funil de vidro sintetizado. O material filtrado foi seco na estufa por 12 horas a 100°C. Logo após foi calcinado por 4 horas a uma temperatura de 400°C, utilizando uma rampa de aquecimento de 5°C/minuto com fluxo de ar de 5 mL/minuto (ALMEIDA *et al.*, 2008).

5.2.3 Caracterização dos catalisadores

Caracterização Textural

Medidas de fisissorção de N₂ foram utilizadas para a determinação das características texturais dos catalisadores, onde a área superficial específica foi obtida pelo método BET. Primeiramente foi feito o pré-tratamento da amostra,

realizando secagem na temperatura de 300 °C sob vácuo de 5×10^{-3} Torr, por um período de 24 h. Em seguida a análise foi efetuada na temperatura de -196 °C em equipamento ASAP modelo 2000 da Micromeritics®. Essa análise foi realizada no Greentec na Escola de Química da UFRJ.

Acidez dos catalisadores

A quantidade de sítios ácidos de Brønsted dos catalisadores foi estimada por meio de uma técnica de titulação ácido-base. Cerca de 0,2 g de catalisador foi pesado e imergido em 10 mL de uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 3,42 M sob agitação por 30 horas. Durante esse período ocorre uma troca de íons entre o H^+ da superfície do catalisador e o Na^+ na solução. Em seguida a mistura foi filtrada e a solução titulada com uma solução de hidróxido de sódio 0.05 N, sendo monitorada por um pHmetro como mostra a **Figura 13**. O ponto final da titulação era determinado quando com o pH era igual a 7. (LÓPEZ *et al.*, 2007)



Figura 13: Titulação para determinação da densidade ácida dos catalisadores.

Análise Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio

Os espectros na região do infravermelho médio FTIR, foram obtidos a partir de um espectrofotômetro da marca VARIAN 660-IR, utilizando o método de

transmissão com um porta amostra da PIKE. Os espectros são resultado da média de 32 varreduras numa resolução de 4 cm^{-1} . Não foi necessário realizar nenhum pré-tratamento da amostra.

Essas análises de caracterização foram realizadas no Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL, no Laboratório de B combustíveis e Energias - LABEN. A **Figura 14** mostra o aparelho de Espectrofotômetro no infravermelho empregado nesse estudo.



Figura 14: Aparelho de Espectrofotômetro no infravermelho médio FTIR da marca VARIAN 660-IR.

5.2.4 Procedimentos experimentais

Variáveis e faixas experimentais

As variáveis investigadas para a realização dos experimentos com o catalisador homogêneo, o ácido sulfúrico, foram temperatura, tempo de reação, razão molar álcool/óleo e concentração do catalisador. Os níveis de temperatura avaliados foram de 100, 120 e 140 °C. O tempo de reação avaliado inicialmente foi até 90 minutos, com uma variação na concentração do catalisador de 0,1 e 0,5% em relação à massa do óleo. A razão molar álcool:óleo avaliada foi de 10:1 e 20:1.

Para a reação com os catalisadores heterogêneos as variáveis estudadas foram temperatura, tempo de reação e razão molar álcool/óleo. A concentração do catalisador foi mantida constante, de 5% em relação à massa do óleo. Os tempos de reação estudados foram de 30, 60 e 90 minutos. A razão molar álcool/óleo foi de 10:1 e 20:1 e a temperatura foi de 120, 140, 160°C e 200°C.

Em relação aos tubos do reator, foram utilizados quatro dos oito tubos, colocados no reator de forma simétrica. Os tubos eram posicionados na posição 1, 3, 5 e 7. O catalisador era colocado apenas no tubo 1 pois o mesmo possui controle de temperatura pelo sensor, enquanto que nos outros tubos eram colocado apenas o óleo e o álcool na mesma proporção que o tubo 1, isto é, é possível obter dados de conversão não catalítica nestes tubos.

Procedimento Experimental

Nas reações com o catalisador homogêneo e heterogêneo era determinada a massa dos reagentes a serem colocadas nos tubos, de acordo com a razão molar. Foi fixado um volume de 20 mL de solução para cada tubo. As amostras depois eram conduzidas ao reator. Com o objetivo de minimizar a volatilização do álcool durante o aquecimento, a qual poderia ocasionar uma redução na eficiência do aquecimento dielétrico, todos os frascos de quartzo com as amostras eram pressurizados com nitrogênio até 20 bar. Em seguida, era inserida a sonda de temperatura no tubo 1 e o rotor giratório era fechado. As condições do experimento eram programadas no equipamento e iniciava-se a reação. Depois de transcorrido o tempo reacional, o reator instantaneamente acionava um programa de resfriamento para diminuir a temperatura, atenuando a influência desta durante um resfriamento lento na conversão da reação, além de garantir que as amostras fossem manipuladas a temperaturas inferiores a 60°C.

Após a reação era iniciado o procedimento de tratamento e lavagem das amostras. Nas reações realizadas usando catalisador homogêneo (H_2SO_4), a mistura era transferida para um funil de separação. No funil de separação foi adicionado água saturada com NaCl e o conjunto era agitado. Após ocorrer a separação das fases, retirava-se a fase inferior que arrasta o glicerol e o catalisador. Esse procedimento era repetido até que a fase inferior estivesse transparente.

À fase superior, que estava homogênea, era adicionado cerca de 5 ml de heptano, agitava-se e novamente eliminava-se a fase inferior. No caso de ainda haver precipitados na solução, adicionava-se mais heptano para repetir o processo de separação.

Finalmente era adicionada cerca de 1g de sulfato de sódio, que após agitação e decantação, servia como um filtro para a fase superior. Colocava-se um funil com papel de filtro abaixo para receber o conteúdo do funil, que era filtrado lentamente. Este filtrado (heptano + ésteres) era levado à estufa a uma temperatura de 60 °C para evaporar o solvente da mistura, até peso constante. Após este período de secagem, parte da amostra era preparada para análise no cromatógrafo.

Análise da conversão em ésteres metílicos por cromatografia gasosa

Para a medida de conversão da reação a amostra passava por uma preparação antes da injeção para análise. Eram pesados 100 mg de amostra produzida na reação em um balão volumétrico de 10 mL, completando o volume com heptano. Em seguida 100 µL dessa solução era transferido para um balão volumétrico de 1 mL, contendo 100 µL da solução de metil heptadecanoato (padrão interno com concentração de 2500 mg/L) e completado o volume com heptano. Em seguida 1 µL da amostra era injetada no cromatógrafo.

Após a injeção, a conversão era analisada a partir da integração dos picos dos gráficos gerados pelo programa, que indicam a quantidade de éster na amostra, através da seguinte equação:

$$PE = \frac{SOMA (AT-API) \times C \times 100}{(API) \times M \left(\frac{mg}{mL}\right)} \quad (1)$$

Onde: PE = % de ésteres na amostra; AT = Área total obtida; API = Área do padrão interno e M = Massa da amostra.

A temperatura do detector e injetor foi de 250°C, enquanto a temperatura do forno e da coluna foi de 230°C. A pressão do gás de arraste foi de 30 a 100 Kpa e o fluxo do gás de arraste foi de 1 mL/min.

6. RESULTADOS DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nesta dissertação. Sendo assim, será abordado inicialmente um estudo sobre a agitação no reator micro-ondas Anton Parr. Logo após serão apresentados os resultados obtidos com o catalisador homogêneo avaliando o tempo de reação, a temperatura, a razão molar álcool/óleo e a concentração do catalisador. Em seguida serão mostrados os resultados de caracterização dos catalisadores heterogêneos para finalmente apresentar resultados da atividade catalítica dos mesmos para a reação em estudo. As variáveis que irão dar subsídios para a investigação das atividades serão: temperatura, tempo de reação e razão molar álcool/óleo.

6.1 Avaliação da agitação no Reator Micro-ondas Anton Paar

Os primeiros testes deste trabalho identificaram baixa eficiência nas conversões de reações de transesterificação utilizando catalisadores heterogêneos, para produção de biodiesel no equipamento micro-ondas da marca Anton Paar, quando se utilizava temperaturas de 120°C. Isso foi evidenciado pela falta de mistura que se observava nos frascos do reator ao final do processo. Porém, em função da própria estrutura do equipamento, não era possível fazer uma investigação mais minuciosa da situação. Foram então realizadas algumas intervenções a fim de poder identificar, mesmo que visualmente, o problema de agitação que poderia estar afetando as conversões nestas reações.

Para maior entendimento do funcionamento e visualização interna do reator foram realizados cortes tanto na capa externa de proteção do rotor como na capa interna de suporte do reator de quartzo (**Figura 16**). Estes cortes foram realizados de forma alinhada para que através do vidro de observação da porta e com o auxílio de uma iluminação extra, pudesse ser visualizada a mistura reacional.



Figura 15: Cortes da capa externa e suporte do reator.

Com as modificações realizadas no micro-ondas da Anton Paar foi possível observar que a agitação do reator ainda era fraca para manter a homogeneidade da mistura reacional. Uma vez que a fase mais densa e mais viscosa (óleo majoritariamente) fica na fase inferior, a ação do agitador magnético era insuficiente para misturar as fases (**Figura 16**), mesmo quando a razão molar do álcool é aumentada em relação ao óleo.



Figura 16: Detalhe evidenciando a não homogeneização dos reagentes no meio reacional.

Adicionalmente, verificou-se que o equipamento possui apenas três pontos de agitação em sua base (**Figura 17**), que promovem o movimento da mistura reacional apenas quando o rotor entra em movimento. Nestes pontos são formados campos magnéticos que promovem o movimento de rotação das barras magnéticas que estão dentro de cada tubo do reator. Porém, isso só ocorre quando cada tubo passa por um determinado campo. Ao ultrapassar esta região, a influência é mínima e a agitação é praticamente nula em mais da metade do percurso do rotor.

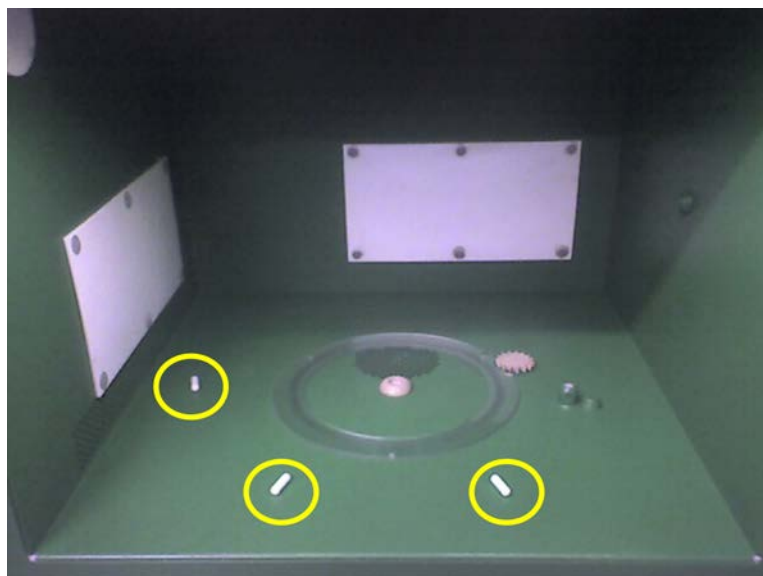


Figura 17: Ilustração dos pontos onde ocorre a ação do agitador magnético dentro da cavidade da unidade de síntese assistida por micro-ondas da Anton Paar.

No trabalho de MELO-JUNIOR (2008) foi estudada a reação de esterificação catalítica e não catalítica no mesmo reator micro-ondas. Os resultados de conversões foram satisfatórios e testes de agitação realizados no trabalho mostraram que a mesma não apresentou influência significativa. Este resultado pode ser explicado pela boa miscibilidade existente entre o ácido oléico e o metanol durante a reação de esterificação. Esta boa mistura não ocorre com o óleo e o metanol usados na reação de transesterificação estudada neste trabalho, o que gera um problema operacional. Desta forma, alguns estudos foram realizados para verificar qual seria a agitação mínima para que houvesse uma mistura adequada, a fim de que maiores conversões pudessem ser obtidas neste tipo de reator. Estes estudos são apresentados no próximo tópico.

6.1.1 Avaliação das condições mínimas de agitação na mistura reacional

Testes de agitação mecânica foram realizados para obter uma estimativa de agitação mínima necessária para a completa mistura da emulsão água/óleo. Assim, em uma placa de agitação magnética, foram inseridas misturas empregando o mesmo frasco do reator micro-ondas, aumentando-se gradativamente a rotação de 500 rpm a 1200 rpm. O comportamento observado visualmente é indicado na **Tabela 7**.

Tabela 7: Descrição dos comportamentos da mistura reacional álcool:óleo (Razão molar 6:1) em função de distintas rotações em agitador magnético a temperatura ambiente.

Rotação	Descrição
500 rpm	Praticamente só ocorre agitação no óleo
800 rpm	Mínima mistura – gotículas
1000 rpm	Troca pequena, porém ocorre já a homogeneização parcial da mistura
1200 rpm	Maior homogeneização, mas ainda resta uma pequena camada de álcool que não se mistura

Os resultados destes testes indicaram que, mesmo usando as maiores rotações do agitador magnético, o tempo em que a mistura permanecia com apenas uma fase, não ultrapassava os 5 minutos.

Alguns testes também foram realizados com a adição de material inerte para verificar se o grau de mistura da amostra era aumentado, mas, devido ao peso dos materiais utilizados (pequenos plásticos, esferas de vidro) havia uma concentração destes no fundo do frasco, prejudicando ainda mais a movimentação do agitador. Alguns modelos de barras magnéticas (tipo estrela, tipo oval, etc.) também foram utilizadas, mas sem muito sucesso, sendo que o modelo original indicado para o reator era o que promovia maior mistura.

Rinaldi *et al.* (2007) elaboraram um roteiro para a síntese de biodiesel em laboratório via transesterificação alcalina do óleo de soja, a temperatura ambiente. Os autores também avaliaram o efeito da quantidade de catalisador (KOH) na

estabilidade da emulsão, a fim de recuperar, ao final do processo, o máximo de álcool e catalisador. Com concentrações de catalisador que variavam entre 0,5% e 5%, eles observaram que o aumento da concentração de catalisador proporciona a separação da mistura. O álcool excedente fica entre o glicerol e o biodiesel, podendo ser recuperado com maior facilidade.

Noureddini e Zhu (1997), em um estudo de cinética de transesterificação de óleo de soja com metanol, identificaram a grande influência da agitação na homogeneidade das fases e, por consequência, melhores conversões foram obtidas, principalmente em baixas temperaturas. Os autores afirmam que a partir de 70 °C a influência na conversão passa a ser da temperatura e não mais da agitação, desde que seja mantida uma agitação mínima de 600 rpm.

Tendo em vista que o reator da Anton Paar possui uma agitação em torno de 100 rpm (que foi medida visualmente comparada com uma placa magnética) e são empregadas altas temperaturas (a partir de 100°C), o problema de agitação presente no sistema em estudo é minimizado, devido ao aumento da miscibilidade entre o álcool e o óleo, mas ainda pode existir. Onde se pode concluir que o sistema possui uma agitação insuficiente para homogeneizar os reagentes (óleo de soja e metanol), necessitando elevar a temperatura para reduzir tais problemas.

6.2 Catálise Homogênea

Algumas reações de transesterificação foram conduzidas na ausência de catalisador e os resultados mostraram que não ocorreram conversões acima de 1%, nas temperaturas estudadas (100, 120 e 140°C), mostrando a necessidade do catalisador para a ocorrência da reação e que os dados apresentados a seguir são de reações catalíticas.

Após a verificação da não ocorrência de reação não catalítica, alguns estudos foram realizados com catalisador homogêneo para buscar um entendimento mais profundo do comportamento da reação de transesterificação via catálise ácida em reator de micro-ondas, utilizando os reatores Anton Paar e CEM. O catalisador homogêneo escolhido foi o ácido sulfúrico (H₂SO₄), tendo em vista que sua atividade

na transesterificação já é conhecida (LOPEZ, *et al.*, 2005; GHADGE & RAHEMAN, 2006). Na Tabela 8 é apresentado o planejamento para a reação de transesterificação com ácido sulfúrico, realizada usando um tempo fixo de 90 minutos. Nota-se que as conversões variaram de 37% até valores acima de 99%.

Tabela 8: Conversões obtidas para as condições reação de transesterificação catalisada por ácido sulfúrico no reator Anton Paar e no CEM com 90 minutos de reação.

Experimento	Temp. (°C)	RM (A:O)	Conc. Cat. (%)	Conversão (%)	
				Anton Paar	CEM
1	140	10:01	0,1	>99	83
2	120	10:01	0,1	>99	>99
3	100	10:01	0,1	77	>99
4	140	10:01	0,5	>99	>99
5	120	10:01	0,5	>99	>99
6	100	10:01	0,5	56	53
7	140	20:01	0,1	>99	>99
8	120	20:01	0,1	>99	>99
9	100	20:01	0,1	41	77
10	140	20:01	0,5	>99	>99
11	120	20:01	0,5	>99	>99
12	100	20:01	0,5	37	65

Observa-se ainda que as conversões com o reator da CEM são quase sempre maiores do que o reator Anton Paar. Este resultado pode estar relacionado à configuração do reator da CEM e ao modelo de agitação magnético e constante, com três níveis diferentes, permitindo uma melhor agitação da mistura reacional. Infelizmente o reator da CEM apresentou problemas no sensor de pressão com alguns dias de uso, não permitindo a realização de mais estudos experimentais. Desta forma, os resultados a serem apresentados a seguir são, na maioria, obtidos com o reator da Anton Paar, com exceção do teste realizado com o co-solvente, onde experimentos foram conduzidos em ambos os reatores.

A seguir, o efeito das variáveis operacionais será analisado em separado.

6.2.1 Efeito da Temperatura e Concentração de Catalisador

Na Figura 18 observam-se os resultados obtidos em três temperaturas, com um tempo reacional de 90 minutos, uma razão molar de 10:1 e com duas concentrações de catalisadores. Nota-se que em temperaturas a partir de 120 °C, a conversão é praticamente 100%, independente da concentração do catalisador. Já na temperatura de 100 °C, mesmo com um tempo de 90 minutos, as conversões obtidas estão abaixo de 80%, sendo que uma maior conversão é obtida com uma concentração menor de catalisador. Este comportamento pode ser considerado atípico, e não foi observado na literatura estudada (GHADGE & RAHEMAN, 2006).

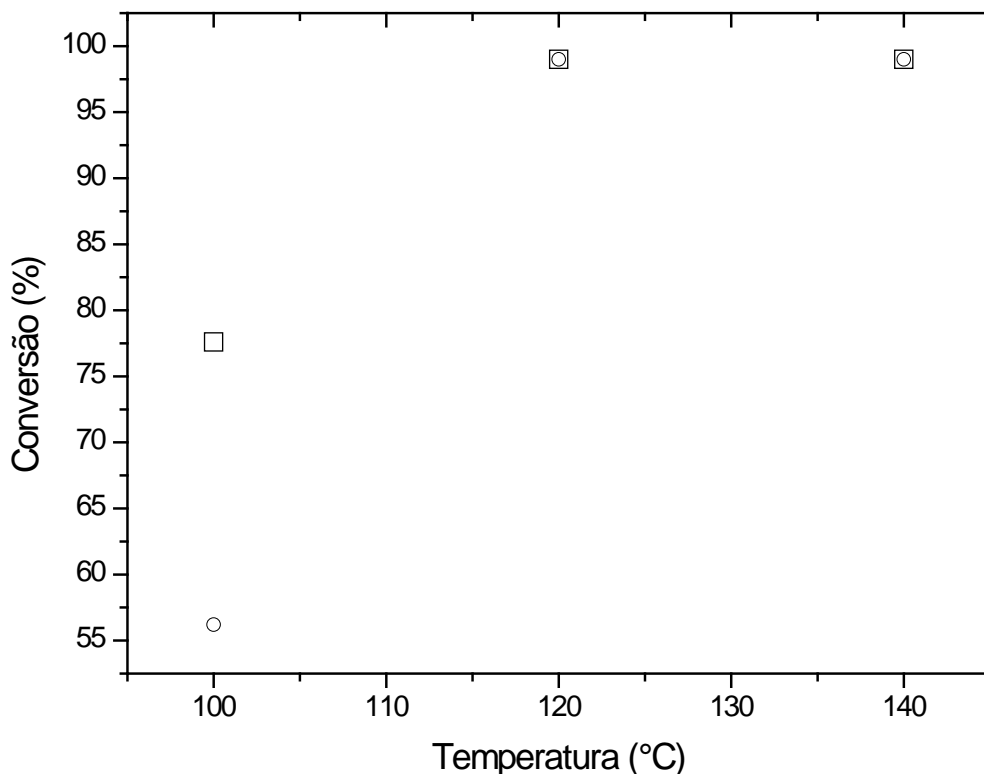


Figura 18: Reação com ácido sulfúrico (H₂SO₄) com razão molar álcool:óleo 10:1, e tempo reacional de 90 minutos. (□) 0,1% H₂SO₄; (○) 0,5% H₂SO₄.

6.2.2 Efeito da Razão Molar

A Figura 17 mostra esta comparação das conversões obtidas em diferentes razões molares, mantidas as demais variáveis constantes. Observa-se, novamente, o resultado comentado no item anterior, de menores conversões para concentrações maiores de catalisador. Além disto, nota-se uma redução da conversão com o aumento da razão molar, em ambas as concentrações de catalisadores. Em reatores convencionais, com o aumento da razão molar, ocorre um aumento na conversão, resultado oposto ao encontrado no presente trabalho. De acordo com a termodinâmica, o excesso de reagente tenderia a deslocar o equilíbrio da reação para os produtos. Com isso seria esperado que com o aumento do excesso de álcool a conversão seguiria a mesma tendência (DASARI *et al.*, 2003).

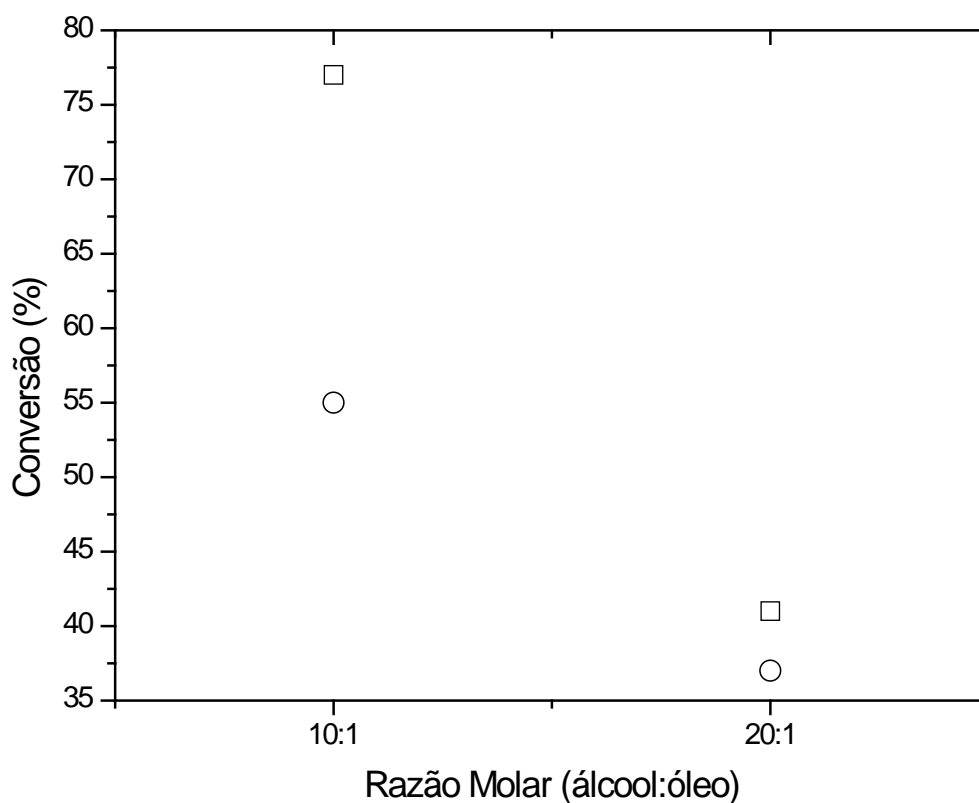


Figura 19: Influência da razão molar álcool:óleo sobre o rendimento da reação de transesterificação em reator micro-ondas. T = 100 °C, tempo reacional de 90 minutos. (□) 0,1% H₂SO₄; (○) 0,5% H₂SO₄.

Do ponto de vista cinético, o aumento da concentração de álcool poderia aumentar a taxa da reação se a cinética dependesse da concentração deste reagente. Contudo, se a reação for de ordem zero, como mostra o trabalho de KUSDIANA e SAKA (2001), tendo em vista que a o álcool está em excesso, o aumento da concentração deste reagente não influenciaria na conversão da reação, justificando a queda na conversão.

É importante ressaltar que apesar de tais efeitos termodinâmicos e cinéticos serem passíveis de ocorrer, o autor supracitado não evidenciou uma queda da conversão da reação com o incremento da razão molar entre o álcool e o óleo. De fato, os resultados destes autores indicam um acréscimo da conversão com o aumento de tal razão em valores próximos ao estequiométrico (razão álcool/óleo igual a 3). No presente trabalho, a razão molar está bem acima da estequiométrica, o que justificaria a queda da conversão apresentada. O trabalho de MELO JUNIOR (2008) estudou a esterificação de ácidos graxos em reator micro-ondas e verificou um comportamento semelhante.

Devido à reação ter alcançado uma conversão próxima de 100% nas temperaturas de 120 °C e 140 °C, foi realizado um estudo cinético de determinação da conversão em outros tempos de reação para um maior entendimento da reação nessas temperaturas.

6.2.3 Curvas Cinéticas

O estudo cinético foi realizado nas condições otimizadas no item anterior, isto é, usando uma razão molar álcool:óleo de 10:1 e uma concentração de catalisador de 0,1% H₂SO₄. A Figura 20 apresenta os gráficos das curvas cinéticas para cada temperatura. A cinética com catalise ácida tradicionalmente é mais lenta do que a catalise básica, segundo a literatura estudada (SUWANNAKARN *et al.*, 2008; MENEGHETTI *et al.*, 2006). Porém, com a elevação da temperatura, a velocidade da reação pode aumentar de maneira significativa. Na Figura 20 observa-se que em 20 minutos chega-se a mais de 80% de conversão para a temperatura de 140 °C, enquanto que na temperatura de 100 °C ela é praticamente insignificante.

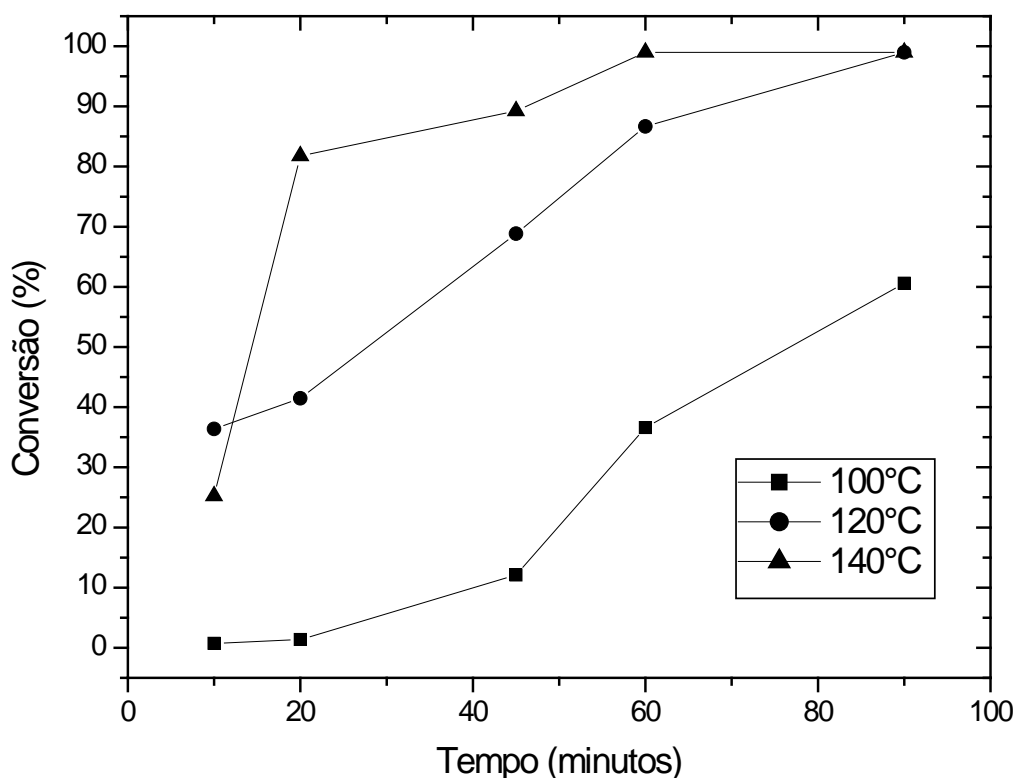


Figura 20: Curvas cinéticas da reação de transesterificação catalisada por ácido sulfúrico (0,1%) e razão molar álcool:óleo 10:1.

As curvas para as temperaturas de 100 °C e 120 °C apresentam formatos diferentes aos comumente observados em uma curva cinética convencional, que usualmente possui as características de uma curva exponencial invertida. Essa diferença pode estar relacionada à fraca agitação do reator micro-ondas, pois à medida que o álcool é consumido ao longo do tempo na reação, a mistura entre os reagentes é facilitada com a formação dos ésteres. Esse comportamento deixa de ser observado apenas para a temperatura 140 °C, o que pode ser atribuído à uma maior miscibilidade entre os reagentes, facilitando a formação de somente uma fase na mistura reacional e promovendo maiores taxas de reação.

ATAYA *et al.*, (2007) estudaram a reação de transesterificação em temperatura ambiente utilizando 3% de catalisador em relação a massa de óleo, com razão molar de álcool:óleo de 6:1, com um tempo reacional de 24 horas. Foram utilizadas duas agitações distintas permitindo o estudo da reação com uma fase e duas fases. A conversão obtida na reação sob agitação com duas fases foi inferior a 5%. Com condições diferentes de reação, mas com duas fases a conversão obtida

no presente trabalho depois de 90 minutos de reação foi maior do que 50%. Quando ATAYA *et al.*, (2007) utilizaram agitação suficiente para promover uma fase a conversão alcançou 40%. Os autores atribuíram esse aumento da conversão a redução das limitações de transferência de massa gerada pela agitação. Isso pode ser observado no presente trabalho onde em tempos maiores e com a promoção da transferência de massa as conversões aumentam; isso pôde ser observado com maior clareza na cinética com temperatura de 100 °C. Nessas condições o efeito promotor da radiação micro-ondas na reação de transesterificação pode observado.

6.3 Catálise Heterogênea

Nesse tópico será apresentado o estudo realizado com dois catalisadores heterogêneos, que são a titânia sulfatada e a zircônia sulfatada. Ambos foram escolhidos por possuir uma boa atividade na reação de transesterificação (LOPEZ *et al.*, 2008; ALMEIDA *et al.*, 2008). Sendo assim, será mostrada primeiramente a caracterização dos catalisadores, seguido da avaliação da atividade dos mesmos na reação de transesterificação em reator micro-ondas.

6.3.1 Caracterização dos catalisadores

Inicialmente será apresentada uma análise textural dos catalisadores através da área superficial. Em seguida será realizada a análise do espectro de infravermelho, sendo a caracterização então finalizada com o estudo da acidez superficial dos catalisadores.

Análise Textural

Na Tabela 9 estão listados os valores da área superficial (BET) dos catalisadores heterogêneos estudados, comparando os catalisadores sintetizados com valores encontrados na literatura. Nota-se que a titânia sulfatada apresentou uma área superficial bem superior à zircônia sulfatada. A baixa área superficial encontrada para a zircônia sulfatada poderia ser uma limitação para o seu uso como catalisador. Porém, GARCIA (2006) utilizou uma zircônia sulfatada com uma área

BET de 12,6 m²/g e obteve uma alta eficiência na reação de transesterificação com conversão maior do que 90% usando uma temperatura de 120 °C e um tempo reacional de 1 hora.

Tabela 9: Área superficial dos catalisadores

Catalisador	S _{BET} - m ² /g (experimental)	S _{BET} - m ² /g (literatura)	Referência
TiO ₂ /SO ₄	55	84	DALAI <i>et al.</i> , 1998
ZrO/SO ₄	12	12	GARCIA, 2006

Logo, conclui-se que a atividade catalítica não pode ser atribuída somente à área BET, mas também às espécies de sulfatos presentes na superfície do catalisador e/ou à quantidade de sítios ativos da superfície do mesmo. A baixa área exposta encontrada para a zircônia sulfatada pode ser atribuída a um processo de sinterização do catalisador durante a calcinação (GARCIA, 2006).

A redução da área superficial para ambos os catalisadores pode ser atribuída à incorporação de íons sulfato, causando uma diminuição do volume dos poros presentes na superfície do catalisador, gerando um decréscimo na área superficial. Além disso, pode haver um comprometimento da estrutura cristalina da matriz devido à adição de diferentes espécies de sulfato (ALMEIDA *et al.*, 2008; DALAI *et al.*, 1998)

Análise do espectro de infravermelho

As **Figura 21** e **Figura 22** mostram o espectro de absorção no infravermelho da titânia sulfatada e da zircônia sulfatada, respectivamente. A presença de sulfatos na superfície dos catalisadores pode ser confirmada. Na **Figura 21**, as bandas situadas na faixa entre 1300 cm⁻¹ a 980 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao modo de vibrações do sulfato. As bandas 1162 cm⁻¹ e 1127 cm⁻¹ são atribuídas às bandas simétricas e assimétricas da ligação S–O (ALMEIDA *et al.*, 2008).

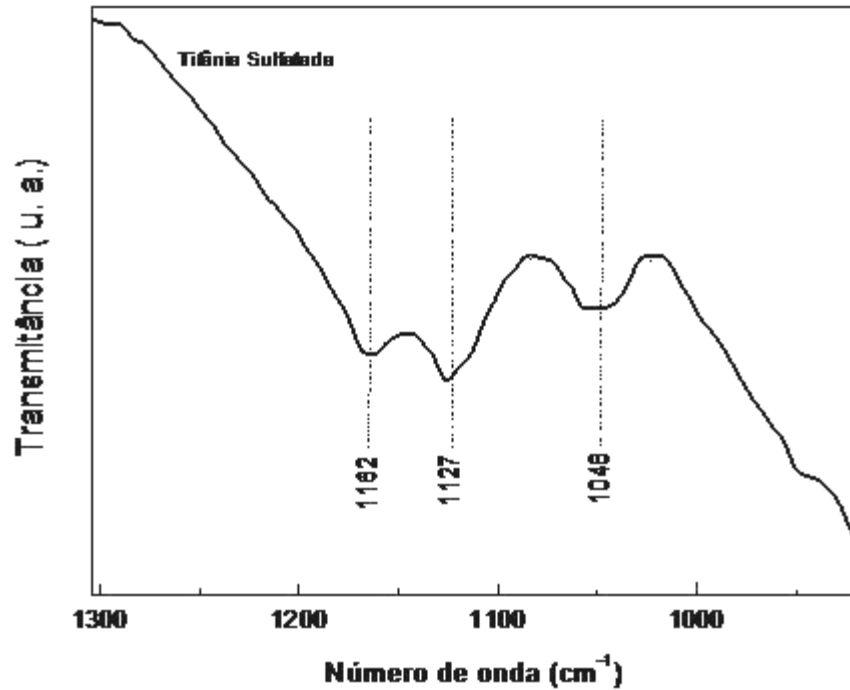


Figura 21: Espectro da região do infravermelho para a titânia sulfatada.

Em relação ao espectro de infravermelho da zircônia sulfatada (**Figura 22**), nota-se a presença de espécies de enxofre que podem ser observadas na região situada entre as bandas 1283 cm^{-1} e 873 cm^{-1} . Essa região é típica de íons sulfatos coordenados aos cátions zircônio (GARCIA *et al.*, 2008). As curvas de 1 a 5 representam o número de sulfatações para a mesma amostra. Pode-se observar que a banda que representa os íons sulfato fica mais intensa à medida que o número de sulfatações aumenta, demonstrando a incorporação dos mesmos na superfície do catalisador.

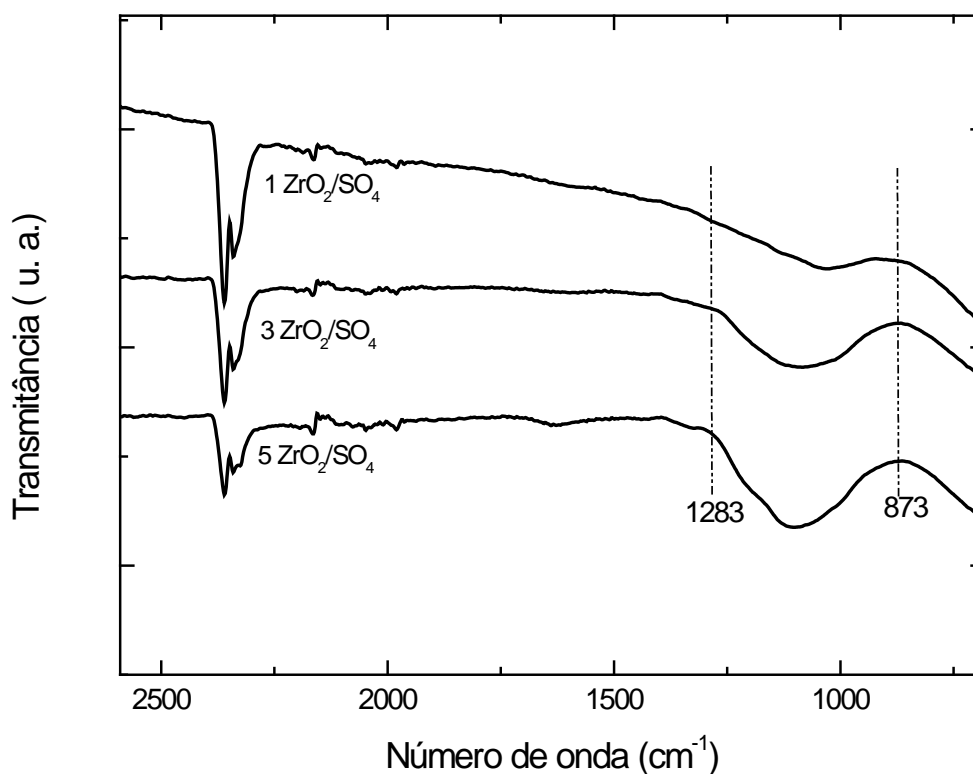


Figura 22: Espectro da região do infravermelho para a zircônia sulfatada.

Esse aumento na região onde estão presentes as bandas relativas aos íons sulfato indica um aumento na acidez do catalisador. Esse aumento na acidez deverá provocar um aumento da atividade catalítica da zircônia na reação de transesterificação de óleo de soja.

Densidade ácida

A Tabela 10 apresenta os valores de densidade ácida da titânia sulfatada utilizada no presente trabalho, determinada através de um método de titulação previamente reportado (LOPEZ *et al.*, 2007). Pode-se observar que a temperatura da etapa de sulfatação é uma variável que influencia diretamente a eficiência da sulfatação, obtendo-se uma acidez cerca de oito vezes superior utilizando uma temperatura de 100 °C do que a temperatura de 25 °C. A acidez mais elevada é desejada em termos de maior atividade para transesterificação.

Tabela 10: Densidade ácida da titânia sulfatada.

Catalisador	Temperatura sulfatação (°C)	Densidade de sítios ácidos Brønsted (μmol/g)
TiO ₂ /SO ₄	25	9,4 ± 0,3
TiO ₂ /SO ₄	100	73,2 ± 8,7

A Tabela 11 mostra os resultados de densidade ácida para as amostras de zircônia sulfatada. Neste caso, nota-se que a razão molar entre o precursor de zircônia (hidróxido) e o agente sulfatante (sulfato de amônia) é uma variável determinante na acidez da amostra. Uma razão molar de 1:6 proporciona uma acidez cerca de 140 vezes mais elevada do que quando se usa uma razão de 1:0,3, razão esta última utilizada em trabalhos da literatura (STICHERT *et al.*, 2001). A acidez obtida utilizando-se a razão molar 1:6 com somente uma sulfatação pode ser considerada elevada, superior aquela medida em resinas ácidas comerciais como a Nafion[®] SAC-13 (144 ± 7 μmol/g), mais ainda abaixo da resina Nafion[®] NR50 com 1104 ± 7 μmol/g (LOPEZ *et al.*, 2008).

Tabela 11: Densidade ácida da zircônia sulfatada.

Catalisador	Razão molar Zr(OH) ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄	Densidade de sítios ácidos Brønsted (μmol/g)
1 ZrO ₂ /SO ₄	1:0,3	2,6 ± 0,3
1 ZrO ₂ /SO ₄	1:6	347,5 ± 21
3 ZrO ₂ /SO ₄	1:6	418,7 ± 9
5 ZrO ₂ /SO ₄	1:6	531,2 ± 26

A **Figura 23** mostra a evolução da densidade ácida com o número de sulfatações realizadas na zircônia. Observa-se que ocorreu, entre a primeira e a quinta sulfatação, um aumento da densidade de sítios ácidos de cerca de 53%, o que deve se refletir em uma maior atividade catalítica para a reação em estudo.

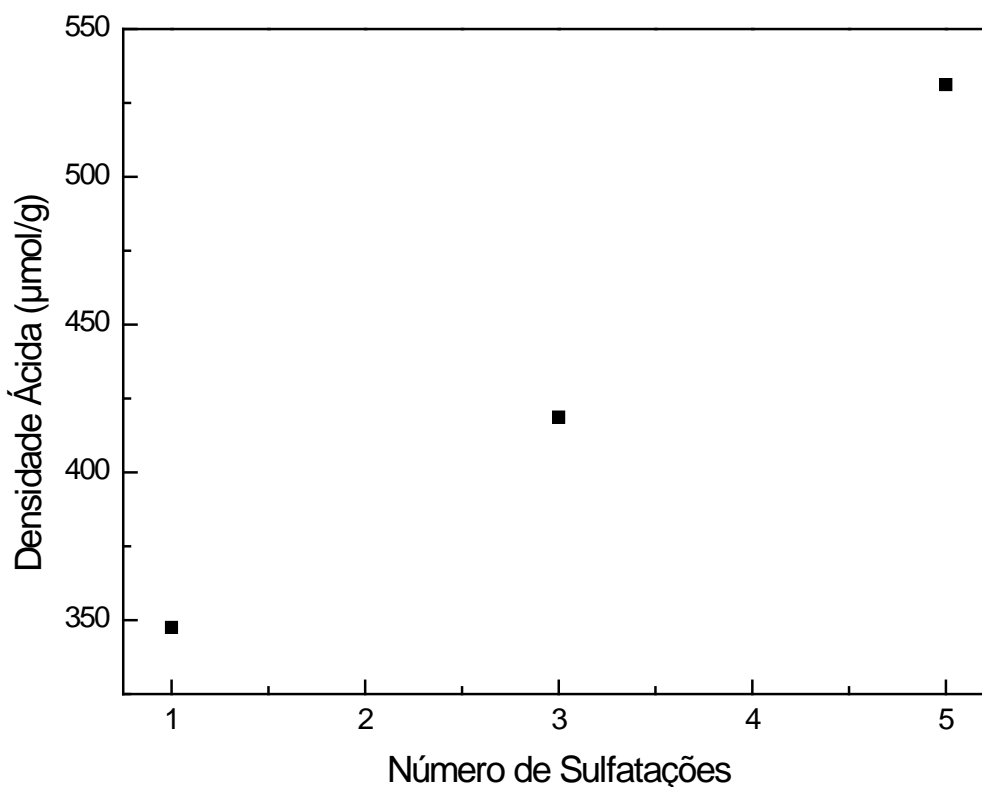


Figura 23: Número de sulfatações em função da densidade ácida (µmol/g).

Vale ressaltar que a metodologia empregada quantifica apenas os sítios ácidos do tipo Brønsted, podendo existir sítios ácidos do tipo Lewis, os que são também ativos para a reação em estudo.

6.3.2 Testes com adição de co-solventes

Com o objetivo de reduzir os problemas referentes à homogeneidade devido à baixa agitação do reator, conforme mostrado anteriormente, alguns experimentos foram realizados utilizando tetrahidrofurano (THF) como co-solvente entre o óleo e o álcool, já utilizado em outros trabalhos da literatura (LEUNG *et al.*, 2010; JOTHIRAMALINGAM *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2007).

Os testes foram realizados a 140°C com um tempo de reação de 90 minutos e uma razão molar álcool:óleo de 20:1 com uma concentração de 5% em relação a massa do óleo de catalisador, utilizando a titânia sulfatada e a zircônia sulfatada como catalisadores. Os testes foram executados em ambos os reatores e realizados nas mesmas condições com e sem a adição de THF. Na Tabela 12 são apresentados os resultados desses testes.

Tabela 12: Resultados das conversões da reação, com e sem o uso de THF como co-solvente, para os reatores da Antor-Paar e o da CEM.

Catalisador	Conversão (%)	
	CEM	Anton Paar
TiO ₂ /SO ₄	13,8	5,6
TiO ₂ /SO ₄ + THF	0,3	1,7
ZrO ₂ /SO ₄	2,5	0,3
ZrO ₂ /SO ₄ + THF	0,8	0,1

Pode ser observado que a adição de THF provocou um resultado contrario ao reportado na literatura, isto é, as conversões foram reduzidas para ambos os reatores e catalisadores. Isso pode ter ocorrido devido à temperatura da reação, que foi de 140°C, sendo que o ponto de ebulição de THF é de 66 °C. Sendo assim, parte do THF, ou mesmo todo, encontrar-se-ia no estado físico gasoso, perdendo desta forma a sua função como co-solvente. Tendo em vista que os resultados não foram satisfatórios, a adição de THF não foi mantida para os próximos experimentos.

6.3.3 Atividade dos catalisadores heterogêneos

As condições experimentais utilizadas no presente estudo foram escolhidas com base em trabalhos da literatura (GARCIA *et al.*, 2008; ALMEIDA *et al.*, 2008; SUWANNAKARN *et al.*, 2008; PERIN *et al.*, 2008).

As condições reacionais, juntamente com as conversões, podem ser observadas na **Tabela 13**. A concentração do catalisador utilizada foi de 5% em

relação à massa de óleo. Observa-se que as conversões foram baixas nas condições operacionais empregadas, sendo o maior valor (8%) obtido com a titânia sulfatada, a 160°C, razão molar de 1:10, com duas horas de reação. A zircônia sulfatada apresentou uma atividade muito baixa, em todas as condições reacionais empregadas.

A baixa atividade encontrada não pode estar relacionada com a acidez do catalisador, visto que a caracterização mostrou uma acidez elevada comparada com outros sistemas reportados na literatura (LOPEZ *et al.*, 2007; GARCIA *et al.*, 2008; ALMEIDA *et al.*, 2008).

Tabela 13: Experimentos realizados com a zircônia sulfatada e as conversões dos experimentos(160°C).

Experimento	T (°C)	Tempo (h)	RM	Conversão (%) 5 ZrO ₂ /SO ₄	Conversão (%) TiO ₂ /SO ₄
1	120	0,5	01:10	0,7	2,2
2	120	0,5	01:05	0,6	0,6
3	120	1	01:10	0,4	2,5
4	120	1	01:05	0,7	1,4
5	120	2	01:10	0,9	6,6
6	120	2	01:05	0,8	5,9
7	140	0,5	01:10	1,1	2,7
8	140	0,5	01:05	0,2	2,3
9	140	1	01:10	1,1	4,1
10	140	1	01:05	0,5	3,3
11	140	2	01:10	0,9	4,8
12	140	2	01:05	0,6	2,2
13	160	0,5	01:10	0,4	2,9
14	160	0,5	01:05	0,8	6,5
15	160	1	01:10	0,7	3,7
16	160	1	01:05	0,8	4,5
17	160	2	01:10	1,2	7,8
18	160	2	01:05	0,9	4,9

É interessante observar também que a zircônia sulfatada apresentou atividade sempre menor que a titânia sulfatada, em todas as condições operacionais empregadas, embora a mesma possua uma acidez bem superior (531,2 x 73,2 $\mu\text{mol/g}$). Este resultado pode ser atribuído à constante dielétrica da TiO_2/SO_4 ser superior a da ZrO_2/SO_4 (vide Tabela 5), permitindo uma maior interação com as micro-ondas e conseqüentemente uma formação de pontos quentes dentro do sistema reacional, podendo provocar maiores atividades nos sítios dos catalisadores. Uma observação que corrobora com esta hipótese foi que as taxas de aquecimento nas reações catalisadas com TiO_2/SO_4 , sobretudo com maiores quantidades de álcool, eram maiores do que nas reações catalisadas por ZrO_2/SO_4 . Isso mostra que de fato a interação das micro-ondas com a titânia sulfatada era muito superior.

Foi observado que mesmo com o aumento a temperatura não ocorreu um aumento significativo na conversão. Em relação a ZrO_2/SO_4 , as conversões não apresentaram uma relação direta com a temperatura. O mesmo não ocorreu com a TiO_2/SO_4 , onde as conversões foram incrementadas com o aumento da temperatura mesmo com a diferença entre as conversões serem na ordem de 2 a 3%. A razão molar álcool:óleo de 10:1 gerou uma aumento na conversão quando comparada com a razão molar de 5:1 para todas as temperaturas, utilizando a TiO_2/SO_4 . O mesmo não ocorreu para que a ZrO_2/SO_4 , apresentando uma comportamento sem nenhuma relação com a razão molar.

Tendo em vista as baixas conversões obtidas, algumas condições operacionais foram modificadas, a saber, a temperatura e a razão molar, aumentadas para 200 °C e 20:1, respectivamente, a fim se verificar se os catalisadores foram ativos nestas condições. O tempo reacional escolhido foi de 1 hora. Os resultados podem ser observados na **Tabela 14**.

Tabela 14: Teste com os catalisadores com razão molar álcool:óleo de 20:1, temperatura de 200°C, tempo reacional de 1 hora e concentração de catalisador de 5%.

Catalisador	Conversão (%)
TiO_2/SO_4	49,8
$1\text{ZrO}_2/\text{SO}_4$	37,1

Pode-se notar conversões bem maiores nestas condições operacionais, mas a TiO_2/SO_4 permaneceu com uma atividade superior aquela obtida usando a ZrO_2/SO_4 . Mesmo com trabalhos mostrando que a atividade da zircônia é superior a titânia (ALMEIDA *et al.*, 2008; GARCIA *et al.*, 2008; LOPEZ *et al.*, 2007). No estudo de ALMEIDA *et al.* (2008), foi alcançado uma conversão em torno de 40% em 1 hora de reação a 140 °C utilizando a TiO_2/SO_4 . No presente estudo foi alcançada uma conversão de 49,8%, porém com uma temperatura de 200°C.

Os resultados com a ZrO_2/SO_4 , mesmo após a mudança nas variáveis ficaram abaixo dos resultados encontrados na literatura (LOPEZ *et al.*, 2007; GARCIA *et al.*, 2008). Isso pode está relacionado à baixa agitação do reator micro-ondas, onde a reação ocorre com duas fases, não ocorrendo a redução das limitações para a transferência de massa provocada por uma boa agitação. Outro fator é sua baixa constante dielétrica, reduzindo o potencial do efeito das micro-ondas na mistura.

7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados obtidos no presente trabalho, com relação à utilização de catalisadores ácidos homogêneos e heterogêneos em reator micro-ondas, podem-se realizar as seguintes conclusões:

Em relação à utilização do ácido sulfúrico como catalisador homogêneo, foram observadas conversões elevadas em condições maiores do que as reportadas na literatura. Foi observado que com a utilização do reator CEM as conversões foram superiores as encontradas no reator da Anton Paar, indicando que para sínteses orgânicas o mesmo é mais indicado.

No estudo cinético da reação foi observado que a temperatura é a variável operacional que mais afeta a conversão, com um aumento significativo na taxa da reação com incremento desta variável.

Em relação à reação utilizando os catalisadores heterogêneos, a caracterização textural mostrou uma área BET menor do que a encontrada na literatura estudada para a titânia sulfatada. Enquanto que a zircônia sulfatada mostrou uma área bastante similar à encontrada na literatura estudada.

Os espectros de infravermelho apresentaram bandas relacionadas à vibração de sulfatos para ambos os catalisadores, mostrando que os catalisadores apresentam íons de sulfatos na superfície. Em relação a acidez superficial, foi encontrado inicialmente resultados com baixa acidez superficial. Com a modificação da metodologia de sulfatação dos catalisadores, ou seja, com o aumento da concentração de sulfatos na sulfatação e o aumento da temperatura na síntese, foi gerado acréscimo significativo na acidez superficial do catalisador, para os dois catalisadores, porém não foi observada uma influencia direta na atividade catalítica destes catalisadores nas condições estudadas no presente trabalho.

O uso de THF como co-solvente na reação de transesterificação com a TiO_2/SO_4 e a ZrO/SO_4 não gerou um incremento nas conversões, resultados estes contrários ao esperado, isso para ambos os reatores utilizados.

As baixas conversões podem está relacionadas à baixa agitação do reator, fazendo com que os reagentes não consigam atingir uma boa mistura em nível molecular, necessária para que ocorra a reação, nem entrar em contato com os sítios ativos do catalisador.

A atividade dos catalisadores heterogêneos foi avaliada em condições mais extremas, encontrando atividade significativa em relação às condições iniciais. Tais condições foram uma razão molar álcool:óleo de 20:1 com 1 hora de reação e 200 °C de temperatura reacional. A conversão obtida nestas condições foi de 37,1% para a ZrO/SO_4 , este valor de conversão encontra-se abaixo dos encontrados na literatura. Para a TiO_2/SO_4 foi encontrada uma conversão de 49,8% nas mesmas condições supracitadas. Com resultados similares ao encontrados na literatura, porém com condições mais extremas.

Apesar da ZrO/SO_4 apresentar uma melhor atividade em reatores convencionais do que a TiO_2/SO_4 , no reator micro-ondas esse comportamento não se repetiu. Isso está relacionado à constante dielétrica da TiO_2/SO_4 superior aquela apresentada pela ZrO/SO_4 . E mesmo o sulfatado alterando a constante dielétrica, essa alteração ocorre em ambos os catalisadores.

Com estas constatações, pode-se afirmar que o processo de transesterificação utilizando os reatores micro-ondas estudados e os catalisadores homogêneo e heterogêneo apresentaram atividade e conseqüentemente potencial para o desenvolvimento de novos materiais como catalisadores a fim de aperfeiçoar os estudos com uma tecnologia promissora como as micro-ondas.

Como sugestões para trabalhos futuros, indicam-se:

- Estudar novos catalisadores homogêneos em reator micro-ondas;
- Solucionar os problemas de agitação do reator Antor-Paar a fim de melhorar os rendimentos das reações;
- Desenvolver catalisadores utilizando reações que não necessitam de uma agitação vigorosa, como é o caso da esterificação, aproveitando a alta acidez dos catalisadores produzidos no presente trabalho;
- Desenvolver catalisadores específicos para a utilização em reatores micro-ondas;

- Otimizar as condições experimentais da reação de transesterificação utilizando catalisadores homogêneos e heterogêneos;
- Monitorar a qualidade do biodiesel produzido de acordo com as normas vigentes.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALENEZI, R.; LEEKEA, G. A.; SANTOSA, R. C. D.; KHAN, A. R. Hydrolysis kinetics of sunflower oil under subcritical water conditions. *Chemical Engineering Research and Design*, 87, p. 867–873, 2009.

ALMEIDA, R. M.; NODA, L. K.; GONÇALVES, N. S.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO₂-base catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 347, 100–105, 2008.

ANP, Agência Nacional de Petróleo. Disponível em <http://www.anp.gov.br/?pg=17680&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1270583570415> acessado em 06/03/2010.

ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPAÑES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A. C. Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids, *Catalysis Letters*, 122, p. 20–25, 2008.

ATAYA, F.; DUBE, M.A.; TERNAN, M. Acidcatalyzed transesterification of canola oil to biodiesel under single-and two-phase reaction conditions, *Energy Fuels*, 21, p. 2450-2459, 2007.

AZCAN, N.; DANISMAN, A. Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation. *Fuel*, 86, p. 2639–2644, 2007.

AZCAN, N.; DANISMAN, A. Microwave assisted transesterification of rapeseed oil. *Fuel*, 87, p. 1781–1788, 2008.

BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. X.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E. Aquecimento em Forno de Micro-ondas/Desenvolvimento de Alguns Conceitos Fundamentais. *Química Nova*, 24 (6), p. 901–904, 2001.

BIODIESEL BR, 2009. Tudo sobre biodiesel. Curitiba, 2009. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/biodiesel.htm>. acessado em 16/01/2010.

BYKOV, Y. V.; RYBAKOV, K. I.; SEMENOV, V. E. High-temperature microwave processing of materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34, p. 55–75, 2001.

CHEMAT, F.; POUX, M.; GALEMA, S. A. Esterification of stearic acid by isomeric forms of butanol in a microwave oven under homogeneous and heterogeneous reaction conditions, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 2, p. 2371–2374, 1997.

CHIANDRA, M. A Produção de Biodiesel no Brasil e Aspectos do PNPB. Grupo de estudos e extensão em desenvolvimento econômico e social, USP. Piracicaba: 2005.

CLARK, D. E.; SUTTON, W. H. Microwave Processing of Materials. *Annual Review of Materials Science*, 26, p. 299–331, 1996.

DALAI, A. K.; SETHURAMAN, R.; KATIKANENI, S. P. R.; IDEM, R. O. Synthesis and Characterization of Sulfated Titania Solid Acid Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 3869-3878, 1998.

DALL'OGGIO, E. L.; RIBEIRO, F.; VASCONCELOS, L. G.; SOUSA Jr, P. T. Uso da radiação de micro-ondas para a produção de biodiesel, 2006, disponível em www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/Micro-ondas06.pdf, acessado em 15/01/2009.

DASARI, M. A.; GOFF, M. J.; SUPPES, G. J. Noncatalytic Alcoholysis Kinetics of Soybean Oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80, p. 189–192, 2003.

DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, A.; MORENO, A. Microwave in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects, *Chemical Society Reviews*, 34, p. 164, 2005.

DI SERIO, M; COZZOLINO, M; GIORDANO, M; TESSER, R; PATRONO, P.; SANTACESARIA, E. From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 46, p. 6379–6384, 2007.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E.; Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production, *Energy and Fuels*, 22, p. 207–217, 2008.

FORTUNY, M.; RAMOS, A. L. D.; DARIVA, C.; EGUES, S. M. S.; SANTOS, A. F.; NELE, M.; COUTINHO, R. C. C. Principais Aplicações das Micro-ondas na Produção e Refino de Petróleo. *Química nova*, 31 (6), p. 1553–1561, 2008.

FRATADOCCHI, A. B. Processes and device for improving the reactivity of natural tryglicerides with microwave radiation. WO 03014272, 20 fev. 2003.

GARCIA, C. M. Transesterificação de óleos vegetais, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química/ UNICAMP, Campinas, SP, 2006.

GARCIA, C. M.; TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L. L.; SCHUCHARDF, U. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. *Bioresource Technology*, 99, 6608–9913, 2008.

GHADGE, S. V.; RAHEMAN, H. Process optimization for biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil using response surface methodology. *Bioresource Technology*, 97, p. 379–384, 2006.

GONÇALVES, J. DE A.; ROCHA, L. L. L.; DOMINGOS, A. K.; JORDÃO, R.G.; ABREU, F.R.; ARANDA, D. A. G. Análise de Reatividade e Modelagem Empírica da esterificação de compostos Modelos sobre Ácido Nióbico para a Produção de Biodiesel. In: *14º Congresso Brasileiro de Catálise, Anais do Congresso Brasileiro de Catálise*, Porto de Galinhas, set. 2007.

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

HOYDONCKX, H. E. Esterification and transesterification of renewable chemicals. *Topics in Catalysis*, 27, p. 83–96, 2004.

JITPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 116, p. 61–66, 2006.

JOTHIRAMALINGAM, R.; WANG, M. K. Review of Recent Developments in Solid Acid, Base, and Enzyme Catalysts (Heterogeneous) for Biodiesel Production via Transesterification. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, p. 6162–6172, 2009.

KABZA, K. G.; CHAPADOS, B. R.; GESTWICKI, J. E.; McGRATH, J. L. Microwave-induced esterification using heterogeneous acid catalyst in a low dielectric constant medium, *Journal of Organic Chemistry*, 65, p. 1210–1214, 2000.

KADDOURI, A. H. Transesterification and hydrolysis reactions activated by microwave radiation. UK 2361918, 7 nov. 2001.

KARMEE, S. K.; CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. *Bioresource Technology*, 96, p. 1425–1429, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. 1ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology*, 91, p. 289–295, 2004.

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

LEADBEATER, N. E.; STENCEL, L. M. Fast, easy, preparation of biodiesel using microwave heating, *Energy & Fuels*, 20, p. 2281–2283, 2006.

LEI, W.; LU, W. Z.; ZHU, J. H.; WANG, X. H. Microwave dielectric properties of ZnAl₂O₄-TiO₂ spinel-based composites. *Materials letters*, 61, p. 4066–4069, 2007.

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

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

LÓPEZ, D. E.; GOODWIN JR, J. G.; BRUCE, D. A. Transesterification of triacetin with methanol on Nafion[®] acid resins. *Journal of Catalysis*, 245, p. 381–391, 2007.

LÓPEZ, D. E.; GOODWIN JR, J. G.; BRUCE, D. A.; FUTURA, S. Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 339, p. 76–83, 2008.

LÓPEZ, D.E.; GOODWIN JR., J.G.; BRUCE, D.A.; LOTERO, E. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 295 (2), p. 97–105, 2005.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D.A.; GOODWIN JR., J.G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, p. 5353–5363, 2005.

NALWA, H. S. **Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications.** Elsevier Inc. 1999. ISBN: 978-0-12-513905-2.

MA, F; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70, p.1–15, 1999.

MACEDO, C. C. S.; ABREU, F. R.; TAVARES, A. P.; MELQUIZEDEQUE, B. A.; ZARA, L. F.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. New Heterogeneous Metal-Oxide Based Catalyst for Vegetable Oil Trans-esterification. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17 (7), p. 1291–1296, 2006.

MARCINIUK, L. L.; GARCIA, C. M.; MUTERLE, R. B.; SCHUCHARDT, U. Produção de ésteres metílicos e etílicos de óleo de soja via catálise com fosfatos ácidos de metais trivalentes. In: *Anais do 14º Congresso Brasileiro de Catálise*, Porto de Galinhas-PE, Set. 2007.

MARTINS, R.L.; SCHMAL, M. Methane Activation on Superacidic Catalysts Based on Oxoanion Modified Zirconium Oxide, *Applied Catalysis*, 308, p. 143–152, 2006.

MAZZOCCHIA, C.; MODICA, G.; KADDOURI, A.; NANNICINI, R. Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysts in the presence of microwaves, *Comptes Rendus Chimie*, 7(6–7), p. 601–605, 2004.

MEIRELLES, F. S. *Biodiesel*. Serviço Nacional de Aprendizado Rural. Brasília, 2003. Disponível em: <<http://www.faespsenar.com.br/faesp/economico/EstArtigos/biodiesel.pdf>>, acesso em 10 jan. 2010.

MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N., Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel, *Bioresource Technology*, 97, p. 1392–1397, 2006a.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 10, p. 248–268, 2006b.

MELERO, J. A.; IGLESIAS, J.; MOLARES, G. Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges. *Green Chemistry*, 11, p. 1285–1308, 2009.

MELO-JÚNIOR, C. A. R.; ALBUQUERQUE, C. E. R.; FORTUNY, M.; DARIVA C.; EGUES, S.; SANTOS, A. F. S.; RAMOS, A. L. D. Use of Microwave Irradiation in the Noncatalytic Esterification of C18 Fatty Acids, *Energy & Fuels*, 23 (1), p. 580–585, 2009.

MELO-JÚNIOR, C. A. R. Esterificação catalítica e não-catalítica para síntese de Biodiesel em reator microondas, Instituto de Tecnologia e Pesquisa/ UNIT, Aracaju, SE, 2008.

MENEGHETTI, S. M.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; SILVA C. S.; LIMA, G. E. S.; SILVA, L. L.; SERRA, T. M.; CAUDURO, F.; OLIVEIRA, L. G. Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis. *Energy & Fuels*, 20, p. 2262–2265, 2006.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de Cerâmicas em Micro-ondas. Parte I: Aspectos fundamentais. *Cerâmica*, 53, p. 1–10, 2007.

NGAOSUWAN, K.; LOTERO, E.; SUWANNAKARN, K.; GOODWIN, J. G. Jr.; PRASERTHDAM, P. Hydrolysis of Triglycerides Using Solid Acid Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, p. 4757–4767, 2009.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 74(11), p. 1457–1463, 1997.

PARENTE, E. J. DE S.; SANTOS JUNIOR, J. N., PEREIRA, J. A. B.; PARENTE JUNIOR, E. J. S. Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. 2003. Disponível em [HTTP://www.tecbio.com.br/Livro-Biodiesel.pdf](http://www.tecbio.com.br/Livro-Biodiesel.pdf) acessado em 02 de fevereiro de 2009.

PATIL, P. D.; GUDE, V. G.; CAMACHO, L. M.; DENG, S. Microwave-Assisted Catalytic Transesterification of Camelina Sativa Oil. *Energy & Fuels*, 24, p. 1298–1304, 2010.

PEÑA, R.; ROMERO, R.; MARTÍNEZ, S. L.; RAMOS, M. J.; MARTÍNEZ, A.; NATIVIDADE, R. Transesterification of Castor Oil: Effect of Catalyst and Co-Solvent. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(3), p. 1186–1189, 2009.

PERIN, G.; ÁLVARO, G.; WESTPHAL, E.; VIANA, L.H.; JACOB, R.G.; LENARDÃO, E.J.; D'OCA, M.G.M. Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation. *Fuel*, 87, p. 2838–2841, 2008.

PIPUS, G.; PLAZL, I.; KOLOINI, T. Esterification of benzoic acid with 2-ethylhexanol in a microwave stirred-tank reactor, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41, p. 1129-1134, 2002.

PORTER, M. J.; JENSEN, S. Microwave enhanced process to maximize biodiesel production capacity. WO 06081457, 3 agosto 2006.

PORTNOFF, M.A.; PURTA, D.A.; NASTA, M.A.; ZHANG, J.; POURARIAN, F. Methods for producing biodiesel. PCT nº WO2006/002087, Jan. 2006.

PORTNOFF, M.A.; PURTA, D.A.; NASTA, M.A.; ZHANG, J.; POURARIAN, F. Methods for producing biodiesel. PCT nº EP1964830, Set. 2008.

RAO, K. J.; VAIDHYANATHAN, B.; GANGULI, M.; RAMAKRISHNAN P. A. Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves. *Chemistry of Materials*, 11(4), p. 882–895, 1999.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.L.; ROSSI, A.V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de Biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Química Nova*, 30, p. 1374–1380, 2007.

RODRIGUES, B. W.; CONSTANTINO, A. M.; CARVALHO, L. G.; BRITTO, P. P.; ZOTIN, F. M. Z.; ARANDA, D. G. Esterificação de Ácido Graxo de Palma Utilizando Catalisadores Heterogêneos. In: *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise/ 3º Mercocat*, Foz do Iguaçu-PR, 2005.

SAIFUDDIN, N.; CHUA, K. H. Production of ethyl ester (biodiesel) from used frying oil: optimization of transesterification process using microwave irradiation, *Malaysian Journal of Chemistry*, 6(1), p. 77-82, 2004.

SANSEVERINO, A. M. Micro-ondas em Síntese Orgânica. *Química Nova*, 25(4), p. 660–667, 2002.

STICHERT, W.; SCHÜTH, F.; KUBA, S.; KNÜOZINGERY, H. Monoclinic and Tetragonal High Surface Area Sulfated Zirconias in Butane Isomerization: CO Adsorption and Catalytic Results. *Journal of Catalysis*, 198, p. 277–285, 2001.

SUAREZ, P. A. Z. MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais polimérico e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, 30, n° 3, 2007.

SUWANNAKARN, K.; LOTERO, E.; GOODWIN Jr, J. G.; LU, C. Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides. *Journal of Catalysis*, 255, p. 279–286, 2008.

TESSER, R.; DI SERIO, M.; GUIDA, M.; NASTASI, M.; SANTACESARIA, E. Kinetics of Oleic Acid Esterification with Methanol in the Presence of Triglycerides. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 44, p. 7978–7982, 2005.

TSUNOOKA, T.; ANDOU, M.; HIGASHIDA, Y.; SUGIURA, H.; OHSATO, H. Effects of TiO₂ on sinterability and dielectric properties of high-Q forsterite ceramics. *Journal of the European Ceramics Society*, 23, p. 2573–2578, 2003.

USDA. Hidroesterificação. Disponível em www.usda.com.br/downloads/hidroester

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process, *Energy Conversion and Management*, 48 (1), p. 184–188, 2007.

YANG, Z.; XIE, W. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. *Fuel Processing Technology*, 88, p.631–638, 2007.

YUAN, H.; YANG, L. Synthesis of Biodiesel Using Microwave Absorption Catalysts. *Energy & Fuels*, 23 (1), p. 548–552, 2009.

ZHANG, S.; ZU, Y.; FU, Y.; LUO, M.; ZHANG, D.; EFFERTH, T. Rapid microwave-assisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst. *Bioresource Technology*, 101, p. 931–936, 2010.

