

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”**

**INSTITUTO DE QUÍMICA - ARARAQUARA**

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CATALISADORES HETEROGÊNEOS A  
BASE DE ESTRÔNCIO (SR) E ZIRCÔNIO (ZR) PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO  
DE ÓLEOS E GORDURAS - SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PERFORMANCE  
REACIONAL**

**JOSÉ RENATO DE OLIVEIRA LIMA**

**TESE DE DOUTORADO**

**José Renato de Oliveira Lima**

**Desenvolvimento de materiais catalisadores heterogêneos a base de estrôncio (Sr) e zircônio (Zr) para a transesterificação de óleos e gorduras - síntese, caracterização e performance reacional**

Tese apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte  
dos requisitos para a obtenção do título de  
Doutor em Química

**Orientador: Prof. Dr. José Eduardo de Oliveira**

**Co-orientador: Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda**

Araraquara

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

L732d      Lima, José Renato de Oliveira  
Desenvolvimento de materiais catalisadores heterogêneos a base de estrôncio (Sr) e zircônio (Zr) para transesterificação de óleos e gorduras – síntese, caracterização e performance reacional./ José Renato de Oliveira Lima. – Araraquara : [s.n], 2012  
179 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química  
Orientador: José Eduardo de Oliveira  
Coorientador: Laudemir Carlos Varanda

1. Biocombustíveis. 2. Biodiesel. 3. Estrôncio. 4. Zircônio. I. Título.

**Folha de assinatura**

## **DADOS PESSOAIS**

**Nome** José Renato de Oliveira Lima  
**Filiação** TIAGO FERNANDES LIMA e MARIA CREUZA DE OLIVEIRA LIMA  
**Nascimento** 19/03/1977 - TERESINA/PI - Brasil

**Endereço profissional** Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,  
Instituto de Química de Araraquara  
AV. Francisco Degni, 55, Quitandinha – Araraquara, 14800-900, SP -  
Brasil  
Telefone: 16 33019789

### **Endereço eletrônico**

e-mail para contato: joserenato@ufpi.edu.br  
e-mail alternativo: joserenato262@hotmail.com

## **FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO**

- 2008** Doutorado em Química.  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo,  
Brasil  
Título: Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos nanoparticulados a  
base de estrôncio (Sr) e zircônio (Zr) para a transesterificação de  
triacilglicerídeos - Síntese, caracterização e testes de atividade reacional.  
Orientador: José Eduardo de Oliveira  
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível  
Superior
- 2004 - 2005** Mestrado em Química.  
Universidade Federal do Piauí, UFPI, Teresina, Brasil  
Título: Síntese e caracterização físico-química, térmica e espectroscópica de  
biodiesel de babaçu, macaúba, tucum e soja através de rota metálica e etílica  
alcalina, Ano de obtenção: 2005  
Orientador: Carla Verônica Rodarte de Moura

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

**2000 - 2004**      Graduação em LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA.  
Universidade Estadual do Piauí, UESPI, Teresina, Brasil

### **FORMAÇÃO COMPLEMENTAR**

**2012 - 2012**      Curso de Cristalografia e Método Rietveld.  
Universidade Federal do ABC, UFABC, Santo Andre, Brasil

**2010 - 2010**      Curso de Implantação de NBR/ISO 17025.  
Fundação CERTI, CERTI, Araraquara, Brasil

**1993 - 1996**      Técnico em Edificações.  
Instituto Federal do Piauí, IFPI, Teresina, Brasil

### **ATUAÇÃO PROFISSIONAL**

#### **1.      Universidade Estadual do Piauí - UESPI**

##### **Vínculo institucional**

2005 - 2005      Vínculo: Substituto , Enquadramento funcional: Professor  
Química . Geral I , Carga horária: 20, Regime: Parcial

2004 - 2004      Vínculo: Substituto , Enquadramento funcional: Professor  
Química org. III , Carga horária: 40, Regime: Integral

2004 - 2004      Vínculo: Substituto , Enquadramento funcional: Professor  
Química. Anal. Quant. I , Carga horária: 20, Regime: Parcial

#### **2.      Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP**

##### **Vínculo institucional**

2010 - 2010      Enquadramento funcional: Professor Substituto , Carga horária: 8, Regime: Parcial

**3. Newcastle University - NCU**

**Vínculo institucional**

2011 - 2011      Vínculo: Colaborador , Enquadramento funcional: Pesquisador visitante , Carga horária: 40, Regime: Dedicção Exclusiva

2011 - Atual      Projetos de pesquisa, CEAM  
Participação em projetos:  
NOVEL HETEROGENEOUS CATALYST APPLICATION  
USING “OSCILLATORY BAFFLED REACTORS” FOR  
BIODIESEL PRODUCTION REACTION AND  
RECOVERY/REUSE STUDY FOR THESE MATERIAIS.

**4. Brasil Ecodiesel Industria e Comércio de óleos vegetais e biocombustíveis**

**Vínculo institucional**

2006 - 2007      Vínculo: Celetista , Enquadramento funcional: Pesquisador fabril , Carga horária: 44 horas/semana.

**5. Secretaria de educação do estado do Piauí - SEDUC**

**Vínculo institucional**

2001 - 2003      Vínculo: Professor visitante , Enquadramento funcional: PROFESSOR SUBSTITUTO , Carga horária: 20, Regime: Parcial

Atividades : Professor das disciplinas de ensino médio:  
Química orgânica;  
Físico-química;  
Química geral.

## PROJETOS

2011 - Atual NOVEL HETEROGENEOUS CATALYST APPLICATION USING “OSCILATORY BAFFLED REACTORS” FOR BIODIESEL PRODUCTION REACTION AND RECOVERY/REUSE STUDY FOR THESE MATERIAIS.

Description: In this context, the proposed activity comes to complementary expectative of thesis project presented to the Chemistry Graduate Program of UNESP-Chemistry Institute, which concerning the development of a new material for industrial application based on nanoparticulate heterogeneous catalyst for transesterification reaction. The main project objective resides in the tests for scale-up using the proposed catalyst. The studies in collaboration with Dr. Adam P. Harvey, using OBR (OSCILATORY BAFFLED REACTOR) reactor technology, infer a valuable contribution in the doctoring thesis development, since aggregates a technology capable to increase the options of devices employed in the industrial environment. Thus, the main objective of this work plan resides in the novel strontium and zirconium based nanoparticulate heterogeneous catalysts uses in order to promote the biodiesel production reaction into OBR reactors. For this purpose, the study of catalyst reuse conditions will be carried out onto the transesterification reactions. The reaction steps must be monitored by Gas chromatography techniques and the product conversion estimated by  $^1\text{H}$  NMR.

Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa

Alunos envolvidos: Doutorado (1);

Integrantes: José Renato de Oliveira Lima (Responsável); ;

Financiador(es): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-CAPES

2008 - Atual Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos nanoparticulados à base de estrôncio (Sr) e zircônio (Zr) para a transesterificação de triacilglicerídeos - Síntese, caracterização e testes de atividade reacional.

Descrição: Uma proposta de catalisadores heterogêneos nanoparticulados à base de zircônio e estrôncio apresenta-os como potenciais catalisadores eficientemente ativos em condições brandas para emprego na produção de biodiesel. A transesterificação otimizada e catalisada por espécies sólidas vem trazer uma gama de vantagens sobre as catálises homogêneas convencionais e heterogêneas já conhecidas. Os óxidos puros dos metais aqui



propostos já se mostraram ativos para a reação de produção de biodiesel enquanto catalisadores ácidos (Zr) e básicos (Sr), apresentando eficiência satisfatória embora em condições bem diferentes de temperatura e tempo reacional. O desenvolvimento de um óxido misto destes metais apresenta-se como opção para o desenvolvimento de um catalisador cujas propriedades ácido/base podem ser manuseadas conferindo-lhe, assim, as propriedades adequadas para transesterificar e esterificar simultaneamente.

Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa

Alunos envolvidos: Graduação (3);

Integrantes: José Renato de Oliveira Lima (Responsável)

Financiador(es): CAPES - Centro Anhanguera de Promoção e Educação Social-CAPES

## **IDIOMAS**

Inglês            Compreende Razoavelmente , Fala Razoavelmente, Escreve Razoavelmente, Lê Razoavelmente

Espanhol        Compreende Razoavelmente , Fala Pouco, Escreve Pouco, Lê Razoavelmente

Português       Compreende Bem , Fala Bem, Escreve Bem, Lê Bem

## **PRODUÇÃO EM C, T& A**

Produção bibliográfica

### **Artigos completos publicados em periódicos**

1. LIMA, J. R. O., MOURA, C. V. R., SILVA, R. B., MOURA, E. M.  
BIODIESEL OF TUCUM OIL, SYNTHESIZED BY METHANOLIC AND ETHANOLIC ROUTS. Fuel (Guildford). , v.87, p.1718 - 1723, 2008.
2. SILVA, R. B., MOURA, C. V. R., LIMA, J. R. O., MOURA, E. M.  
CATALYSTS OF CU(II) AND CO(II) IONS ADSORBED IN CHITOSAN USED IN

TRANSESTERIFICATION OF SOY BEAN AND BABASSUG OILS - A NEW ROUTE FOR BIODIESEL SYNTHESSES. *Bioresource Technology.* , v.00, p.00 - 01, 2008.

3. LIMA, J. R. O., MOURA, C. V. R., SILVA, R. B.

biodiesel de babaçu (orbignya sp) obtido por via etanolica. *Química Nova.* , v.30, p.600 - 603, 2007.

### **Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)**

1. Fabricia Gasparini, LIMA, J. R. O., GHANI, Y. A., Flumignan, D. L., Hatanaka, R. R., OLIVEIRA, J. E., SEQUINEL, R.

EN 14103 adjustments for biodiesel analysis from different raw materials, including animal tallow containing C17 In: *World Renewable Energy Congress*, 2011, Linköping.

**Linköping Electronic Conference Proceedings.** Linköping: Linköping University Electronic Press, Linköpings universitet, 2011. v.1. p.101 - 108

2. LIMA, J. R. O., Fabricia Gasparini, Camargo, N. L., GHANI, Y. A., SILVA, R. B., OLIVEIRA, J. E.

Indian-Nut (Aleurites Moluccana) and Tucum (Astrocaryum Vulgare), Non Agricultural Sources for Biodiesel Production Using Ethanol: Composition, Characterization and Optimization of the Reactional Production Conditions In: *World Renewable Energy Congress*, 2011, Linköping.

**Linköping Electronic Conference Proceedings.** Linköping: Linköping University Electronic Press, Linköpings universitet, 2011. v.1. p.109 - 116

3. Fabricia Gasparini, LIMA, J. R. O., GHANI, Y. A., SEQUINEL, R., OLIVEIRA, J. E.

Otimização das condições de produção de biodiesel etílico a partir do óleo de noz-da-índia (Aleurites Mollucana) In: *6º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*, 2009, Montes Claros.

**Anais do 6º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel.** Lavras: Ufla, 2009.

4. MOURA, C. V. R., LIMA, J. R. O., LIMA, G. M., MOURA, E. M.

OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE OLEAGINOSAS DO NORTE E NORDESTE BRASILEIRO In: Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel, 2007, Varginha.

**Anais do 4º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel.**  
Lavras: UFLA Editora, 2007. p.1 - 8

#### **Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)**

1. LIMA, J. R. O., GHANI, Y. A., OLIVEIRA, J. E., Bini, R. A.

ATIVIDADE DE FERRITA DE COBALTO NA SÍNTESE DE BIODIESEL- USO DE BANHO E SONDA DE ULTRASSOM. In: 33a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia.

**Anais da 33a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2010.

2. LIMA, J. R. O., GHANI, Y. A., Bini, R. A., OLIVEIRA, J. E.

Influence of the phosphorus in the transesterification reaction with heterogenous catalyst. In: 7º Congresso Brasileiro de Plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel., 2010, Belo Horizonte.

**Anais do 7º Congresso Brasileiro de Plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel.** , 2010.

3. ABREU, W. C., LIMA, J. R. O.

Obtenção de biodieseis a partir de óleos usados em frituras utilizando SrO e SrO/CaO In: 7º Congresso Brasileiro de Plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel., 2010, Belo Horizonte.

**Anais do 7º Congresso Brasileiro de Plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel.** , 2010.

4. LIMA, J. R. O., SILVA, R. B.

Produção de biodiesel metílico e etílico de macaúba (acromia aculeata) In: 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gordura e Biodiesel, 2010, Belo Horizonte.

**Anais do 7º Congresso Brasileiro de Plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel.** , 2010.

5. GHANI, Y. A., Fabricia Gasparini, LIMA, J. R. O., OLIVEIRA, J. E.  
Aleurites mollucana (Noz-da-índia) - potencial oleaginosa para emprego em fins energéticos  
In: 17º Encontro da SBQ-Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, 2009, Araraquara - SP.  
**Anais do 17º Encontro da SBQ-Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti.** Unifran, 2009.
6. LIMA, J. R. O., MOURA, C. V. R., MOURA, E. M., SILVA, R. B.  
Biodiesel de tucum (*Astrocaryum vulgare*) extraído artesanalmente sintetizado via etílica In:  
29 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia.  
**Anais da 29 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2006.
7. LIMA, J. R. O., MOURA, C. V. R., MOURA, E. M., SILVA, R. B.  
Síntese de biodiesel obtido por via metanólica utilizando-se cobre e cobalto adsorvido em quitosana In: 29 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia.  
**Anais da 29 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2006.
8. LIMA, J. R. O., MOURA, C. V. R.  
A utilização dos óleos de macaúba (*Acrocomia aculeata*) e babaçu (*Orbignia sp*) como matéria prima na síntese de biodiesel In: III Simpósio de pós-graduação, 2005, Teresina.  
**Anais do III Simpósio de pós-graduação.** , 2005.
9. LIMA, J. R. O., Sousa, A. L. P., SOUSA, C. M. L.  
Análises térmicas de óleo e biodiesel de macaúba (*Acrocomia aculeata*) produzido por via etanólica In: III Simpósio de pós-graduação, 2005, Teresina.  
**Anais do III Simpósio de pós-graduação.** , 2005.
10. LIMA, J. R. O., MOURA, C. V. R.  
Biodiesel de babaçu (*Orbignia sp*) obtido por via etanólica In: XLV Congresso Brasileiro de Química, 2005, Belém.  
**Anais do XLV Congresso Brasileiro de Química.** , 2005.
11. LIMA, J. R. O., MOURA, C. V. R., SILVA, R. B., SILVA, C. C. M.

Biodiesel obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais In: I Encontro de iniciação científica da FAPEPI, 2005, Teresina.

**Anais do I Encontro de iniciação científica da FAPEPI.** , 2005.

12. LIMA, J. R. O., Sousa, A. L. P.

Estudo teórico-experimental comparativo dos espectros de RMN ( $C^{13}$  e H) dos óleos de babaçu (*Orbygnia* sp), macaúba (*Acrocomia aculeata*) e Tucum (*Astrocaryum vulgare*) In: III Simpósio de pós-graduação, 2005, Teresina.

**Anais do III Simpósio de pós-graduação.** , 2005.

13. LIMA, J. R. O., MOURA, C. V. R., Sousa, A. L. P.

Palmeiras do Norte e nordeste brasileiros como fonte de desenvolvimento sustentável através da produção de biodiesel etanólico In: XLV Congresso Brasileiro de Química, 2005, Belém.

**Anais do XLV Congresso Brasileiro de Química.** , 2005.

14. LIMA, J. R. O., Sousa, A. L. P., MOURA, C. V. R.

Produção de biodiesel de tucum (*Astrocaryum vulgare*) utilizando álcool etílico em substituição ao metanol In: XLV Congresso Brasileiro de Química, 2005, Belém.

**Anais do XLV Congresso Brasileiro de Química.** , 2005.

15. LIMA, J. R. O., MOURA, C. V. R., SILVA, R. B.

Produção de energia elétrica através de biodiesel In: I Encontro de Iniciação científica da FAPEPI, 2005, Teresina.

**Anais do I Encontro de Iniciação científica da FAPEPI.** , 2005.

16. LIMA, J. R. O., MOURA, C. V. R., SILVA, R. B.

Utilização do complexo metálico como catalisador para produção de biodiesel de soja In: III Simpósio de pós-graduação, 2005, Teresina.

**Anais do III Simpósio de pós-graduação.** , 2005.

17. LIMA, J. R. O.

Estudo das características físico-químicas do biodiesel de babaçu sintetizado por diferentes vias In: Congresso Brasileiro de Química, 2004, Fortaleza.

**Anais do XLIV CBQ.** , 2004.

18. LIMA, J. R. O., SILVA, C. C. M.

Estudo das características físico-químicas dos ésteres metílicos obtidos a partir da transesterificação do óleo de mamona (*ricinus communis*) In: XLIV Congresso Brasileiro de Química, 2004, Fortaleza.

**Anais do XLIV Congresso Brasileiro de Química.** , 2004.

19. LIMA, J. R. O., SILVA, R. B., MOURA, C. V. R.

Utilização de complexos metálicos na produção de biodiesel de soja (*Glycine max*) In: XIII Seminário de Iniciação científica da UFPI, 2004, Teresina.

**Anais do XIII Seminário de Iniciação científica da UFPI.** , 2004.

#### **Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)**

1. LIMA, J. R. O., Bini, R. A., VIVIANI, V. E., VARANDA, L. C., OLIVEIRA, J. E., Gomes, D. J. C.

Co-precipitação e rota citrato diferenciadas por análises de TG e DRX - desenvolvimento de perovskitas para fins catalíticos In: X Encontro Regional de Catálise, 2012, Araraquara.

**Anais do X Encontro Regional de Catálise.** , 2012.

2. LIMA, J. R. O., Bini, R. A., BATISTA, F. M. C., VIVIANI, V. E., VARANDA, L. C., OLIVEIRA, J. E.

Efeito da presença de carbonatos na atividade de perovskitas a base de estrôncio e zircônio como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel In: 8º Congresso Brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel, 2012, Salvador.

**Anais do 8º Congresso Brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel.**  
Lavras: UFLA, 2012.

3. LIMA, J. R. O., Bini, R. A., VIVIANI, V. E., VARANDA, L. C., HARVEY, A. P.

OBR (Oscillatory Baffled Reactor) - Catálise heterogênea utilizando perovskita de estrôncio na síntese de biodiesel In: 8º Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e

biodiesel, 2012, Salvador.

**Anais do 8º Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel.**

Lavras: UFLA, 2012.

4. VIVIANI, V. E., LIMA, J. R. O., Flumignan, D. L., OLIVEIRA, J. E.

Produção de biodiesel de óleo de *Aleurites moluccana* com catalisador heterogêneo e quantificação de teor de éster por cromatografia gasosa In: 8º Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel, 2012, Salvador.

**Anais do 8º Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel.** , 2012.

5. VIVIANI, V. E., LIMA, J. R. O., Flumignan, D. L., OLIVEIRA, J. E.

Produção de biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) por catálise heterogênea e quantificação de teor de éster por cromatografia gasosa In: 8º Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel, 2012, Salvador.

**Anais do 8º Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel.** Lavras: UFLA, 2012.

6. GHANI, Y. A., VIVIANI, V. E., LIMA, J. R. O., Bini, R. A., VARANDA, L. C., OLIVEIRA, J. E.

Síntese de catalisadores heterogêneos por rota citrato In: X Encontro Regional de Catálise, 2012, Araraquara.

**Anais do X Encontro Regional de Catálise.** , 2012.

7. LIMA, J. R. O., SILVA, R. B., MOURA, C. V. R.

Síntese de biodiesel de babaçu (*Orbignya* Sp) obtido por via etanólica e metanólica utilizando cobre adsorvido em quitosana In: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas.

**Anais da 28ª RASBQ.** , 2005.

### **Apresentação de Trabalho**

1. Fabricia Gasparini, LIMA, J. R. O., GHANI, Y. A., Hatanaka, R. R., SEQUINEL, R.,

Flumignan, D. L., OLIVEIRA, J. E.

**EN 14103 Adjustments for biodiesel analysis from different raw, including animal tallow containing C17.**, 2011. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

2. LIMA, J. R. O., Fabricia Gasparini, GHANI, Y. A., Camargo, N. L., SILVA, R. B., OLIVEIRA, J. E.

**Indian-nut (Aleurites moluccana) and tucum (Astrocaryum vulgare), non agricultural sources for biodiesel production using ethanol: composition, characterization and optimization of the reactional production conditions.** 2011. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

3. LIMA, J. R. O.

**Pesquisa e desenvolvimento em energias renováveis**, 2009. (Conferência ou palestra,Apresentação de Trabalho)

4. LIMA, J. R. O.

**A grade curricular do curso de química**, 2002. (Simpósio,Apresentação de Trabalho)

### **Orientações e Supervisões**

#### **Trabalhos de conclusão de curso de graduação**

1. Débora Meridiane Kohepka. **Síntese de catalisadores heterogêneos alcalinos para transesterificação de óleos e gorduras.** 2012. Curso (Química) - Universidade Federal do Paraná

#### **Iniciação científica - concluída**

1. Nadia de Lucca Camargo. **Síntese e caracterização de biodiesel etílico utilizando catalisadores heterogêneos à base de cobre (Cu) e cobalto (Co) nanoparticulados ou nano-suportados.** 2010. Iniciação científica (Bacharelado em química) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho



2. Yussra Abdul Ghani. **Síntese e caracterização de biodiesel etílico utilizando catalisadores heterogêneos à base de estanho (Sn) e zircônio (Zr) nanoparticulados ou nano-suportados.** 2009. Iniciação científica (Bacharelado em Química Tecnológica) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

### **Participação em eventos**

1. Apresentação Oral no(a) **World Renewable Energy Congress**, 2011. (Congresso)  
EN Adjustments and Aleurites oil for biodiesel production.
2. Apresentação de Poster / Painel no(a) **7º Congresso Brasileiro de Plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel.**, 2010. (Congresso)  
Influence of the phosphorus in the transesterification reaction with heterogenous catalyst..
3. **Treinamento teórico operacional de ICP Thermo iCAP 6300 Duo**, 2010. (Outra)  
.
4. **Treinamento de configuração e instalação de Analisador de Estabilidade Oxidativa em Biodiesel**, 2010. (Outra)  
.
5. **Programa 5S**, 2010. (Outra)  
.
6. **Introdução à NBR ISO/IEC 17025 e aplicação da norma no sistema de gestão da qualidade do Cempeqc**, 2010. (Outra)  
.
7. **4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**, 2010. (Congresso)  
.
8. Apresentação de Poster / Painel no(a) **6º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**, 2009. (Congresso)  
Otimização das condições de produção de biodiesel etílico a partir do óleo de noz-da-índia (Aleurites Mollucana).
9. Apresentação Oral no(a) **Semana Nacional de Ciência e Tecnologia**, 2009. (Outra)  
Pós-graduação na área de Ciências exatas e da terra: vantagens e desvantagens.

10. **Analítica Latin America**, 2009. (Congresso)
- .
11. **Treinamento teórico operacional de IV Nicolet 6700**, 2009. (Outra)
- .
12. **Treinamento em: Operação do sistema de cromatografia gasosa GC-2010AF; Injetor OCI/PTV-2010; Detector FID-2010; Automostrador AOC-5000; Auto amostrador AOC-20s; auto injetor AOC-20i e software GC-solution.**, 2009. (Outra)
- .
13. **Curso: Implementação de metodologias para análises de biodiesel**, 2009. (Outra)
- .
14. **Incerteza de Medição - Confiabilidade em Ensaio Laboratoriais de Biocombustíveis**, 2009. (Outra)
- .
15. **2º Simpósio Nacional de Biocombustíveis - BIOCOM**, 2009. (Simpósio)
- .
16. Apresentação Oral no(a) **38ª Semana da Química**, 2008. (Outra)  
Aspectos Industriais da produção de biodiesel.
- .
17. **Curso de Implantação da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 no projeto CELAB - Confiabilidade em Ensaio Laboratoriais de Biocombustíveis**, 2008. (Outra)
- .
18. **Curso ISO/IEC 17025**, 2008. (Outra)
- .
19. **Seminário sobre técnicas analíticas para controle de qualidade e especificações de biodiesel e diesel**, 2006. (Seminário)
- .
20. **Reunião Anual da SBQ**, 2005. (Congresso)
- .
21. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **Congresso Brasileiro de Química**, 2004. (Congresso)  
XLIV Congresso Brasileiro de Química.
- .
22. **Reunião anual da sociedade brasileira de química**, 2004. (Congresso)

23. **Reunião anual da Sociedade Brasileira De Química**, 2004. (Congresso)

24. Apresentação Oral no(a) **I SIMPOSIO DE QUÍMICA DA UESPI**, 2002. (Simpósio)  
GRADE CURRICULAR DOS CURSOS DE QUÍMICA.

25. **XX ENEQUI**, 2001. (Encontro)

### **OUTRAS INFORMAÇÕES RELEVANTES**

1 Estágio docencia - Química Orgânica Experimental - 2008/2Estágio docencia -  
Métodos Instrumentais de Análise - 2009/2Bolsista Didático - UNESP - Química Orgânica  
Experimental - 2010

### **CITAÇÕES EM BASES BIBLIOGRÁFICAS**

**Web of Science** Número total de citações : 27;Número de trabalhos : 3Data : 30/05/2012

Nome(s) do autor utilizado(s) na consulta para obter o total de citações:

de Oliveira Lima, José Renato.

**SCOPUS** Número total de citações : 30;Número de trabalhos : 2Data : 30/05/2012

Nome(s) do autor utilizado(s) na consulta para obter o total de citações:

José Renato de Oliveira Lima

**SciFinder** Número total de citações : 9;Número de trabalhos : 3Data : 17/08/2009

Nome(s) do autor utilizado(s) na consulta para obter o total de citações:

Lima, José Renato de Oliveira.

Dedico este trabalho à nosso pai Tiago Fernandes Lima, *in memoriam*, com a certeza de que assim estarei dedicando à toda “Instituição Lima”, como um presente que gostaria de ter-lhe dado em vida. Dedico, de forma especial, à minha filha (Ana Renata Aragão Lima) que é a razão para cada dia de busca e persistência. Esta é minha contribuição para um mundo melhor. Te peço que continue... continue transformando-o para melhor.

## **Agradecimentos**

Deus, obrigado por ter me dado a chance de chegar aqui e com a sabedoria de sempre tentar escolher o caminho certo. Obrigado a esse pai celestial que me deixou ir tão longe sempre bem seguro em raízes tão fortes e profundas como as dessa família única à qual me deu. Obrigado a ti Pai, que me permitiu pagar o preço para alcançar essa graça não apenas por mim, mas por cada daqueles que sustentam minhas raízes. Obrigado meu Deus não apenas por cada dia que vi e que sobrevivi, mas, sobretudo por aqueles que vivi. Obrigado Senhor por me permitir ter a sanidade de te agradecer. Por jamais perder a fé em ti e por me perdoar onde fraquejei em estar contigo; - Obrigado meu pai. Perdão por meus pecados. Dai-me sempre a sabedoria de escolher o certo e cuida da minha família assim como de todos os teus Filhos.

“Pense n’eu quando em vez, coração...Felicidade, teu nome é união...” Agradecer a nosso pai (*Tiago Fernandes Lima*), que tem me orientado diuturnamente, não é fácil. Nosso pai que está em outro plano, mas que nunca saiu de nossas vidas. A nosso pai que não teve alívio pra sonhar um dia como esse e que viveu muito arduamente pra cogitar ser possível algum dia um de seus filhos chegar aqui. Um dia de cada vez! A nosso pai que, agora com o poder de realizar sonhos, faz isso através de seus filhos e entrega esses sonhos concretizados nas mãos de minha mãe como um mino que em vida, pela aspereza da labuta, não pudera fazer.

Minha mãe (*Maria Creuza de Oliveira Lima*), essa fortaleza de mulher. Não sei se há como agradecer a alguém como você. Gratidão é muito pouco. Você que nunca nos deixou perder o rumo. Que sempre acreditou cegamente que isso seria possível. Sempre acreditava quando qualquer outra pessoa achava impossível. Depois de tudo que viveu, é difícil achar algo impossível realmente. Só é possível alguém ter noção do que passou em sua vida se tiver vivido junto com você. Conheço dez pessoas que estiveram contigo por grande parte desse caminho. Eles foram a alavanca que, obstinadamente, demoveu cada obstáculo de meu caminho. – A sua benção, mãe.

Precisaria de mais um apêndice especial nesta Tese para agradecer a cada um dos meus dez irmãos. Teria o que agradecer a cada um de vocês e com certeza deixaria de agradecer algo importante. Desde *José Raimundo* que viveu e partilhou a vida de todos os outros. *D. Francisca das Chagas* que veio para partilhar o início de tudo e ajudar a cuidar do *Cesário* que não tardou a se juntar a eles. Realmente precisaria de muita gente pra tomar do

*Raimundo Nonato*. Muleque trabaioso! Pra balancear, então logo veio alguém que seria a pedra mais dura e preciosa que já conheci. Nada de lapidar. Basta estar bem próximo pra conhecer sua riqueza interior. Nem aranha do rio Poty fez o Bu (*Tiago Fernandes Lima Filho*) se dobrar. No meio da história descuidaram e Mané ovelha (*Celsoliveira*), um divisor de águas, veio se juntar aos outros cinco. Êta que era muito cabra bom de roça, mas faltava companhia pra ajudar D. Creuza a cuidar da casa. *Maria do Remédio* foi encomendada e não deixou nada a desejar. Doce e forte como uma lima. Como a receita funcionou muito bem, logo veio a *Marinalva*. Essa num deu certo pra cuidar de casa, até hoje...mas cuidou e cuida muito bem até dos mais velhos. Até aqui foi uma parte da vida em que não houve alívio, não houve conforto, pois a meta diária era sobrevivência. Um tempo em que a felicidade era coisa muito barata, mas nunca fácil. Sol, escassez de sustento, água e solo, mas nunca escassez de força e fé. Nunca desesperança. Sobre essa rocha de dureza inabalável, de dimensões imensuráveis, de composição única...sobre essa “Instituição Lima”, fui agraciado de ter nascido então. Nunca sofri, nem passei “nicissidade”. Foi o que sempre ouvi, embora às vezes tentasse discordar. Mas quando ouvia tudo que Eles viveram, de súbito enxergava o quanto eu era rico... e fraco. Já em berço esplêndido, *Naiana Raquel* logo veio para trazer nova vida à vida nova. Sempre foi fofinha. Pra fechar o Time então veio a ponta da rama: *Gênesis*. Pois é, um fim com nome e símbolo de começo. História longa pra agradecer do primogênito ao Tigene por tudo que representam para essa nossa história de vida. Obrigado, meus irmãos e irmãs. Tudo que sou e fiz foi pra cada um de vocês.

Um adendo: nunca vi alguém se doar tanto pros outros e muitas vezes em detrimento de si mesma. Obrigado, Labigó (*Marinalva*). Obrigado por cada palavra, por cada ato, por cada dia, por cada tudo. Sem dúvida não teria chegado aqui sem você, sem sua luz, sua força, seu incentivo, sua vontade, sua crença. Se muito fiz e pouco fracassei não foi por poder meu e sim pelo que você acreditava e me fazia crer. Obrigado não serve pra te agradecer.....é muito pouco!

Dr. Rafael Admar Bini (Piá). Se pudesse, colocaria o seu nome no certificado. O projeto final foi revisado e redirecionado por ele. Os catalisadores se iniciaram com testes de material dele. As primeiras sínteses de catalisador foram feitas por ele e com reagente dele. As rotas de síntese foram sugeridas, criticadas e modificadas por ele. As análises iniciais e identificação foram acompanhadas por ele. Trabalhos foram apresentados em congressos em parceria com ele. Quais artigos redigir foram discutidos e sugeridos por ele. Os artigos foram

corrigidos e ajustados por ele. A estrutura da tese foi discutida e criticada por ele. Isso tudo e ainda não agradei pelo mais importante: ser um grande amigo. Valeu, Bini!

Professor Dr. Laudemir Carlos Varanda, obrigado pelo apoio e orientação no momento mais complicado do desenvolvimento desse trabalho. Não poderia ter o destino me sugerido melhor co-orientador que você. Obrigado por aceitar esse desafio.

Ao Prof. Dr. José Eduardo de Oliveira por aceitar o desafio de desenvolver esse projeto e pelos desafios posteriores que me trouxe, obrigado. Obrigado por todo suporte e crescimento pessoal e profissional que me levou a adquirir nessa empreitada.

Ao Professor Dr. Adam P. Harvey, PIG - CEAM - Newcastle University, por toda gentileza e receptividade ao possibilitar a realização do maior experimento desse doutorado: o estágio no exterior. Esse sempre foi o alicerce maior do projeto de doutorado mesmo antes de redigi-lo.

Febrícia - ah meeeeeeu. Acho que ninguém de minha rotina acreditou tanto em mim quanto ela. Mesmo quando não havia horizonte, ela dizia: Ah, meeeeu...e não raras vezes surgia um novo prisma depois da ressaca. “Vai dar certo!” Eu acreditava nela. Obrigado, Pequena.

Obrigaaadoo demais Yu (Yusra Abdul Ghani), pseudoIslamicoYankeTupiniquim, pessoa que foi um presente e que sem dizer uma palavra sequer (literalmente) fazia as coisas acontecerem e jamais cansou ou me deixou desanimar. No final ela já falava e até brigava. Crescemos muito nesse tempo de troca de experiências. Foram dois anos de uma parceria que deu muito certo. Obrigado minha amiga.

Agradeço a meu amigo, compadre e parceiro de pesquisa Rondenelly Brandão da Silva (Bugiu) da Universidade Federal do Piauí - UFPI, pois sem seu apoio teórico, técnico e sugestões o delineamento desse trabalho teria sido completamente diferente e certamente muito menos representativo.

Agradeço a Francisco Marcos Batista, LIMAV-UFPI, pelas análises de raios X e refinamentos, sobretudo. Muito obrigado não só por isso, mas sim pela dedicação e boa vontade de me ajudar num momento tão complicado do trabalho. Obrigado por tudo, Marcão.

Nadia de Lucca e Andrezza Chagas, obrigado. Jamais as chamaria de IC. Sempre foram e continuam sendo minhas parceiras de projeto e amigas. Obrigado pelo tempo e paciência que dedicaram ao nosso trabalho e sobretudo obrigado por vossa amizade.

Agradeço ao meu amigo Vinicius Viviani. Não imaginei encontrar alguém que pudesse fazer por mim o que você fez. Sem obrigação, sem vínculo, sem retorno, sem nada

além de um compromisso de parceria e amizade. Tenho mesmo muita sorte de encontrar, e ter como amigo pessoas como você. Valeu, Vi.

Agradeço ao camarada doutorando, Valentine Eze, pelo apoio e suporte durante o estágio-sanduíche na Newcastle University.

Aos meus amigos, pós-graduandos do CEMPEQC, Rodrigo e Thiago Sequinel (Irmãos...que ganhei) e Rafael Hatanaka pela sincera amizade e pelas colaborações no andamento desse trabalho.

A minha amiga Môrelly (Maria Luiza) por tudo, tudo que fez por mim. Sem você esse trabalho teria sido muito mais doloroso. Brigadão mermo!

Aos amigos do CEMPEQC: Maurício, Deividy, Anderson, Tuane, Aline, Denise, Adrielle, Karol, Batsa, Gláucia.... pela amizade, prontidão e paciência nesses anos.

A meus amigos do “Quartel” (Tchê - Rodrigo, G2 - Tiago, Burro - Lima Neto, Paraíba - Marcão, Capela - Murilo, Dove - Jardes, Biba - Gabriel, Gordinho - João, Mobral – Juliano, Jajá – Danilo, Meuquerido - Zé Rufino) e do futebolzinho de sexta. Não dá pra esquecer do Casão. Galera muito obrigado pela amizade de cada um de vocês. Valeu!

Milene, agradecer é algo muito pequeno diante de tanta compreensão, companheirismo, carinho, conforto, amizade, apoio, alívio e felicidade que me trouxe. Pra contemplar todas essas virtudes só poderia mesmo ser amor. Agradeço à vida por me dar você, Índia.

À Capes pela bolsa concedida e ao CEMPEQC pelo imprescindível suporte e por toda infra-estrutura disponibilizada.



## EPIGRAFE

Seu doutô os nordestino têm muita gratidão...  
...Mas doutô uma esmola a um homem qui é são  
Ou lhe mata de vergonha ou vicia o cidadão  
É por isso que pidimo proteção a vosmicê  
Home pur nós escuído para as rédias do pudê...  
...Veja bem, quase a metade do Brasil tá sem cumê  
Dê serviço a nosso povo, encha os rio de barrage  
Dê cumida a preço bom, não esqueça a açudage  
Livre assim nós da ismola, que no fim dessa estiage...  
...Se o doutô fizer assim salva o povo do sertão  
Quando um dia a chuva vim, que riqueza pra nação!  
Nunca mais nós pensa em seca, vai dá tudo nesse chão  
Como vê nosso distino mercê tem nas vossa mãos

Vozes da Seca – Luiz Gonzaga

## RESUMO

A produção de biodiesel na atualidade se baseia em óleos refinados de qualidade alimentar e na catálise realizada com o uso de bases ou ácidos fortes, em meio homogêneo, que acarretam problemas de processo ou desgaste de motores e plantas. Matérias-primas de baixa qualidade como óleos não manufaturados e Óleos e Gorduras Residuais (OGR) são um grande potencial para aumentar a oferta de biodiesel e reduzir custos de produção. Todavia, a utilização de matéria-prima dessa natureza limita a utilização de catalisadores convencionais e demandam a aplicação de catalisadores heterogêneos não susceptíveis à interferência de acidez e gomas e atuem na reação de glicerídeos e ácidos graxos simultaneamente para obtenção de ésteres alquílicos. O SrO é um catalisador sólido que tem apresentado bons resultados no processamento de glicerídeos em condições brandas. O ZrO<sub>2</sub> é um óxido ácido com comprovada atividade catalítica em reações ácidas para obtenção de biodiesel, todavia em condições enérgicas de tempo e temperatura. O objetivo deste trabalho é desenvolver rota de síntese que produza um óxido misto, baseado em Sr e Zr, capaz de catalisar eficientemente a transesterificação e que apresente potencial para trabalhar em meio ácido. Pela rota citrato amorfo sintetizou-se a perovskita Zirconato de estrôncio com atividade catalítica resultando em 98% em ésteres para 3% de catalisador. Porém, a matriz perovskita (SZCRA) é composta por mais três tipos de fases: carbonato e hidróxido de estrôncio e óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>). Destas fases, o hidróxido de estrôncio apresentou-se insolúvel e com atividade catalítica alcançando 97% quando utilizado em 0,4%. A fase ZrO<sub>2</sub> sustenta o potencial ácido da matriz perovskita e justifica o aprofundamento de estudos utilizando o material inicial. As condições reacionais otimizadas em reator convencional foram ainda melhoradas em sistema de reator OBR utilizando a matriz zirconato. O SZCRA apresentou-se eficiente para até três reações consecutivas apresentando uma conversão mínima de 36%. Estudos de reativação e reuso tanto da matriz zirconato como do hidróxido devem ser realizados a fim de aumentar sua vida útil. Projeta-se: caracterização, melhora de síntese e estudos com SZCRA utilizando óleos ácidos; emprego de outros metais na composição da perovskita e estudos de ajuste de método de síntese de hidróxido de estrôncio puro; otimização de seu emprego em reação etílica e uso em sistemas OBR.

**Palavras-Chave:** Biodiesel. Catálise heterogênea. Zirconato de estrôncio. Hidróxido de estrôncio.

## ABSTRACT

Present biodiesel production is based on refined oils of eatable quality and on the catalysis using either strong acid or base, in homogeneous way, which causes processes drawback or plants and engines waste. Raw materials of low quality as non-processed oils and residual oils and fats (OGR) are great potential for increase biodiesel offer and to reduce production costs. However, use of raw material like that turns difficult the conventional catalysts uses and demands application of heterogeneous catalysts which are non-affected by acidity and gums which acts either in glycerides or fat acid reaction simultaneously in order to obtain ethyl ester. SrO is a solid catalyst which presents good results in glycerides processing under mild conditions. ZrO<sub>2</sub> is an acid oxide presenting catalytic activity in acid reactions for biodiesel obtaining, but just under several condition of time and temperature. Main goal of this work is to reach a suitable rout to produce a mix oxide based on Sr and Zr capable to catalysis transesterification and present potential to work in acid reaction. Amorphous citrate route produced a strontium zirconate perovskite with catalytic activity resulting in 98% of ester yield using 3% of catalyst. Besides, perovskite matrix (SZCRA) contains three more phases: strontium carbonate and hydroxide and zirconium oxide (ZrO<sub>2</sub>). Strontium hydroxide is insoluble and presented high catalytic activity once it has converted 97% of oil to ester using 0,4%. ZrO<sub>2</sub> phase supports acid potential of the perovskite matrix and justify a deeper study using SZCRA. Reaction conditions were optimized using conventional reactor systems and, as a scale up way, using OBR reactor system with SZCRA as catalyst. A minimal reaction conversion of 36% was attended when using perovskite matrix for three times in transesterification. Reactivation and reuse studies of SZCRA and hydroxide must be performed in order to improve its life. Further projects are: characterization, synthesis rout improvement and studies with SZCRA and acid oils; to employ other metals in the perovskite composition and adjust of the synthesis method for pure strontium hydroxide; optimization of ethylic reaction with hydroxide and OBR systems.

**Key words:** Biodiesel. Heterogeneous catalysis. Strontium zirconate. Strontium hydroxide.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Histórico da produção e utilização dos combustíveis desde o 1º Choque do petróleo até a competência sobre o etanol passar para a ANP em 2011.	41
Figura 2 -	Transesterificação de triacilglicerol com álcool na razão 1:3 óleo:álcool.	43
Figura 3 -	Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por ácido.	53
Figura 4 -	Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por base.	54
Figura 5 -	Reação de saponificação durante uma transesterificação.	55
Figura 6 -	Esquema do ciclo catalítico em 4 estágios.	60
Figura 7 -	Mecanismo Eley Rideal (ER) de catalisador sólido ácido de Lewis.	62
Figura 8 -	Formação do íon alcóxido na superfície do catalisador heterogêneo alcalino.	62
Figura 9 -	Complexação de SrO como catalisador.	63
Figura 10 -	Representação esquemática de um germe de crescimento	69
Figura 11 -	Evolução da velocidade de nucleação ( $V_n$ ) e velocidade de crescimento ( $V_c$ ) em função da sobressaturação ( $S_s$ ).	70
Figura 12 -	Formação de complexos de metal com ácido cítrico	75
Figura 13 -	Estágios da síntese dos catalisadores por rota citrato: a) solução translúcida, b) espuma e c) pó calcinado.	91
Figura 14 -	Cromatoplacas dos produtos reacionais dos testes catalíticos de a) SZCRA(A) e b) SZCRB(B) em comparação com óleo vegetal (Oil) e biodiesel (Bio) obtido por rota alcalina (NaOH) convencional como referência.	94
Figura 15 -	Difratogramas dos materiais SZCRA0,5 (vermelho) e SZCRA1,0 molar (preto).	96
Figura 16 -	Difratogramas das amostras de SZCRA envelhecida (preto) e não envelhecida (vermelho).	97
Figura 17 -	Gráfico da atividade dos catalisadores sintetizados a 600, 750, 900 e 1200 °C.	98

Figura 18 -	Difratogramas dos catalisadores calcinados a 600, 750, 900 e 1200 °C	99
Figura 19 -	Ampliação da região de 5 a 30° 2θ dos difratogramas de SZ600 a SZ1200.	100
Figura 20 -	Atividade de SZ900 em função do tempo de calcinação em diferentes tempos de reação.	101
Figura 21 -	Sobreposição dos difratogramas dos catalisadores calcinados por 1, 2, 3 e 4 horas a 900 °C.	102
Figura 22 -	Gráfico de Pareto quanto ao peso das variáveis	104
Figura 23 -	Superfície de resposta dos parâmetros Tempo, no eixo x, % de catalisador”, no eixo z, em função do Teor de éster, eixo Y.	105
Figura 24 -	Curva de contorno dos parâmetros otimizados analisados entre si: a) tempo versus catalisador com temperatura fixa em 69 °C; b) temperatura versus catalisador com tempo fixo em 150 minutos e c) tempo versus temperatura com massa de catalisador fixa em 1,78%.	106
Figura 25 -	Gráfico de Pareto da planejamento para otimização das variáveis: álcool, catalisador e tempo de reação.	108
Figura 26 -	Superfície de resposta do teor de éster em função da % de álcool e catalisador a 160 minutos.	109
Figura 27 -	Curva de contorno do teor de éster em função de: a) % de catalisador versus álcool com 160 minutos de reação; b) % de catalisador em função do tempo a 50% em álcool e c) tempo versus % de álcool com 3% de catalisador constante.	109
Figura 28 -	Espectro de FTIR das amostras de (a) SZCRB e (b) SZCRA obtidos em pastilhas de KBr. O detalhe mostra a região destacada no espectro de SZCRA, b).	115
Figura 29 -	Curva de decomposição térmica de SZCRB and SZCRA. a) comparação das curvas e b) curva decomposicional de SZCRA com DTG.	118
Figura 30 -	Isoterma de adsorção de N <sub>2</sub> a 77 K amostras de SZCRA.	119
Figura 31 -	Gráfico da área superficial por BET.	120
Figura 32	Poros em agregados constituídos de partículas esféricas. Uma central ladeada por outras 6.	121

Figura 33 -	Micrografia por FEG de SZCRA calcinado a 900 °C com magnitude de a) 250 Kx, b) 50 Kx e c) 5 Kx.	122
Figura 34 -	Padrões de DRX das amostras a) SZCRA e b) SZCRB sintetizadas pela rota citrato e calcinadas a 900 °C. Os padrões de reflexão (JCPDS – PDF 70283, 772336 e 5418) também são apresentados em cada Figura.	125
Figura 35 -	a) Difratoograma de raios X da faixa 2θ de 24.9 a 25,5° e b) Curva comparativa do teor de éster e intensidade do pico do carbonato das amostras dos catalisadores calcinados a 750, 800, 850 e 900 °C.	127
Figura 36 -	Difratoograma de SZCRA refinado com as fases quantificadas e o resíduo restante	128
Figura 37 -	Difratoograma de SZCRB refinado com as fases quantificadas e o resíduo restante	129
Figura 38 -	Teor de éster dos biodieseis produzidos utilizando as diferentes fases de hidróxido de estrôncio.	139
Figura 39 -	Difratoograma de Sr(OH) <sub>2</sub> sintetizado e das fichas JCPDS referente ao hidróxido de estrôncio monohidratado e ao carbonato de estrôncio.	140
Figura 40 -	Difratoograma de Sr(OH) <sub>2</sub> refinado com as fases quantificadas e o resíduo restante	141
Figura 41 -	Espectro vibracional de infravermelho da matriz Sr(OH) <sub>2</sub> .	144
Figura 42 -	Curva termogravimétrica e derivada da curva da análise da matriz Sr(OH) <sub>2</sub> em temperatura a partir de 30 °C alcançando 1200 °C.	145
Figura 43 -	Diagrama de Pareto da otimização dos parâmetros reacionais da transesterificação utilizando Sr(OH) <sub>2</sub> como catalisador heterogêneo.	149
Figura 44 -	Superfície de resposta do teor de éster em função do tempo de reação e da percentagem de catalisador na reação para metanol a 38,7%.	150
Figura 45 -	Curvas de contorno do teor de éster em função da relação entre a) tempo versus álcool e b) catalisador versus álcool.	151
Figura 46 -	Tubo reator OBR na esquerda com destaque para o detalhe de uma região de <i>baffle</i> (construção), no centro da figura, e esquema de micro vórtice em detalhe na direita.	156
Figura 47 -	Sistema OBR	157
Figura 48 -	OBR a) sistema de bombas oscilatórias em detalhe e b) tubo baffled reator imerso em banho térmico.	157

Figura 49 -	Condutividade da mistura SZCRA/metanol em função do teor de éster obtido no produto reacional.	158
Figura 50 -	Gráficos da condutividade em função do tempo em cada um dos experimentos de otimização dos parâmetros oscilatórios do sistema OBR.	159
Figura 51 -	Gráfico da conversão em ésteres alcançada pela reação em OBR utilizando SZCRA como catalisador em diferentes razões molar álcool:óleo (6, 12 e 24:1).	163
Figura 52 -	Gráfico do teor de éster, de amostras de biodiesel sintetizado em reação contínua em leito fixo, em função do tempo de reação.	164
Figura 53 -	Gráfico do teor de ester de batelada em OBR utilizando SZCRA pela segunda vez (lavado).	165

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Parâmetros de qualidade (características), unidades de medida, limites máximos ou mínimos e métodos teste oficiais regulados pela ANP, que devem ser empregados no controle de qualidade do biodiesel.	44
Tabela 2 -	Tabela das variáveis em três níveis.	82
Tabela 3 -	Combinações entre as variáveis definidas pelo software Statistica 7.0.	82
Tabela 4 -	Experimentos planejados para otimização de estequiometria de álcool, % e catalisador e tempo de reação.	83
Tabela 5 -	Tabela das variáveis em três níveis	83
Tabela 6 -	Planejamento de experimentos para otimização de tempo, álcool e catalisador na transesterificação utilizando Sr(OH) <sub>2</sub> como catalisador.	84
Tabela 7 -	Resultados obtidos da síntese e dos testes reacionais de SZCRA 0,1; 0,5 e 1,0 mol/litro.	95
Tabela 8 -	Resultados em teor de éster dos experimentos planejados.	103
Tabela 9 -	Proporções ótimas para as condições reacionais para um teor de éster previsto de 85,26%	105
Tabela 10 -	Resultados em teor de éster dos experimentos planejados.	107
Tabela 11 -	Teste de reuso de SZCRA	111
Tabela 12 -	Parâmetros, unidades, limites permitidos, métodos normatizados e valores obtidos para os biodieseis modelo e Bio SZCRA.	112
Tabela 13 -	Quantidade de estrôncio e zircônio determinados no biodiesel digerido e medidos por ICP AES.	114
Tabela 14 -	Características porosas de SZCRA determinadas com o uso de adsorção de N <sub>2</sub> .	119
Tabela 15 -	Classificação dos poros segundo seu diâmetro	120
Tabela 16 -	Concentrações de estrôncio e zircônio em SZCRA novo ( <i>in natura</i> ) e usado (recuperado do meio reacional).	123
Tabela 17 -	Composição percentual das fases quantificadas em SZCRA e SZCRB.	128
Tabela 18 -	Posição do pico principal, tamanho de cristalito e deformação de rede das fases componentes de SZCRA e SZCRB.	132
Tabela 19 -	Fases, Fichas JCPDS e ICSD e sistemas cristalinos de cada uma das fases componentes de SZCRA ou SZCRB.	133



Tabela 20 -	Parâmetros de rede das fases constituintes das amostras SZCRA e SZCRB e das fichas ICSD referentes.	134
Tabela 21 -	Percentagens de carbonato e hidróxidos de estrôncio em SZCRA e utilizados em testes reacionais.	136
Tabela 22 -	Teor de éster dos testes reacionais utilizando carbonato e hidróxidos de estrôncio como catalisador em duas condições: % presente em SZCRA e 3%.	136
Tabela 23 -	Teor de éster obtido em testes reacionais utilizando Sr(OH) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O como catalisador.	137
Tabela 24 -	Composição percentual das fases quantificadas em Sr(OH) <sub>2</sub> .	141
Tabela 25 -	Parâmetros de rede das fases constituintes das amostras Sr(OH) <sub>2</sub> e das fichas ICSD referentes.	142
Tabela 26 -	Características morfológicas de Sr(OH) <sub>2</sub> e SZCRA, por adsorção de N <sub>2</sub> .	143
Tabela 27 -	Condutividade e solubilidade de Sr(OH) <sub>2</sub> em metanol em diferentes percentagens	146
Tabela 28 -	Planejamento de experimentos para otimização de tempo, álcool e catalisador na transesterificação utilizando Sr(OH) <sub>2</sub> como catalisador.	148
Tabela 29 -	Valores críticos dos parâmetros otimizados para um teor de éster previsto de 93,9%.	151
Tabela 30 -	Experimentos com melhores resultado em éster e condições próximas às críticas sugeridas pelo planejamento.	152
Tabela 31 -	Características físico químicas do biodiesel Bio Sr(OH) <sub>2</sub> .	153
Tabela 32 -	Concentração de estrôncio no biodiesel obtido da reação utilizando Sr(OH) <sub>2</sub> como catalisador heterogêneo.	154
Tabela 33 -	Parâmetros oscilatórios e característica da curva dos experimentos 1, 2 e 3.	160
Tabela 34	Parâmetros oscilatórios e característica da curva dos experimentos 4 e 5.	161

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 -	Ácidos graxos saturados: nome técnico e usual, fórmula molecular e ponto de fusão.	48
Quadro 2 -	Ácidos graxos insaturados: nome técnico e usual, fórmula molecular e ponto de fusão.	49
Quadro 3 -	Comparação entre o metanol e o etanol quanto a vários fatores.	50
Quadro 4 -	Principais bandas são encontradas nos espectros de infravermelho de SZCRA e SZCRB	116

## ABREVIATURAS

ABNT -	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP -	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM -	American Society for Testing and Materials
CEN -	Comité Européen de Normalisation
CEMPEQC -	Centro de Monitoramento e Pesquisa na Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados
CG -	Cromatografia Gasosa
CG-DIC -	Cromatografia Gasosa acoplada a Detector de Ionização de Chama
CNNPA -	Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
C8:0 -	Octanoato
C14:0 -	Tetradecanoato
C17:0 -	Heptadecanoato
C24:1 -	Nervonato
DIC -	Detector de Ionização de Chama
DOU -	Diário Oficial da União
INMETRO -	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
ICSD -	Inorganic Crystal Structure Database
ISO -	International Organization for Standardization
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
NBR -	Norma Brasileira
OBR -	Reator tipo Oscillatory Baffled Reactor
OGR-	Óleos e gorduras residuais
SHS -	Self propagating High temperature Synthesis
SZCRA -	Matriz zirconato de estrôncio obtida por rota ácida
SZCRB -	Matriz zirconato de estrôncio obtida por rota básica
DRX-	Difratometria de raios X
TG-	Termogravimetria
ICP-	Plasma Indutivamente Acoplado
-IV-	Espectroscopia vibracional de infravermelho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

## SUMÁRIO

<b>1-</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>39</b>
<b>1.1</b>	<b>Energias renováveis - Biocombustíveis</b>	<b>39</b>
<b>1.2</b>	<b>Estado da arte - Biodiesel</b>	<b>42</b>
<b>1.3</b>	<b>Objetivos</b>	<b>45</b>
1.3.1	Objetivos específicos	45
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA – MATÉRIAS-PRIMAS E CATÁLISE</b>	<b>47</b>
<b>2.1</b>	<b>Matérias-primas</b>	<b>47</b>
2.1.1	Óleos/gorduras	47
2.1.2	Álcool	50
<b>2.2</b>	<b>Catálise</b>	<b>52</b>
2.2.1	Catálise homogênea	52
2.2.1.1	Catálise ácida	53
2.2.1.2	Catálise alcalina	54
2.2.1.3	Catálise enzimática	55
2.2.2	Catálise heterogênea	56
2.2.2.1	Mecanismos de catálise heterogênea	58
2.2.3	Desenvolvimento de materiais utilizados na catálise heterogênea	63
2.2.3.1	Rotas de síntese de materiais	66
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	<b>77</b>
<b>3.1</b>	<b>Síntese do catalisador por rota citrato não basificada (SZCRA) e basificada (SZCRB)</b>	<b>78</b>
3.1.1	Materiais e métodos utilizados para síntese de SZCRA e SZCRB	78
<b>3.2</b>	<b>Método de síntese de Sr(OH)<sub>2</sub></b>	<b>80</b>
<b>3.3</b>	<b>Teste de atividade dos materiais (SZCRA e SZCRB) na transesterificação metílica de óleo vegetal</b>	<b>80</b>
<b>3.4</b>	<b>Planejamento experimental para otimização dos parâmetros reacionais da transesterificação</b>	<b>82</b>
<b>3.5</b>	<b>Reuso e reativação de SZCRA</b>	<b>84</b>
<b>3.6</b>	<b>Caracterização dos materiais (SZCRA, SZCRB e Sr(OH)<sub>2</sub>)</b>	<b>85</b>

3.6.1	Difração de raios X – Identificação e quantificação de fase (método Rietveld), Parâmetros de rede, Cella unitária e Tamanho de cristalito (Scherrer)	85
3.6.2.	Espectroscopia vibracional – Infravermelho	86
3.6.3	Termogravimetria – TG	86
3.6.4	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo - FEG-MEV	87
3.6.5	Análise de superfície por adsorção de nitrogênio – BET e BJH. Área superficial, volume e tamanho de poros	88
3.6.6	ICP Composição química por Plasma Indutivo Acoplado	88
3.6.6.1	Preparo das amostras (1) e (2), ou seja, SZCRA- <i>in natura</i> , e SZCRA recuperado	89
3.6.6.2	Preparo das amostras de biodiesel BioSZCRA, (3)	89
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO DA SÍNTESE, TESTE REACIONAL E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES</b>	<b>91</b>
<b>4.1</b>	<b>Detalhes da síntese</b>	<b>91</b>
<b>4.2</b>	<b>Identificação do material por DRX</b>	<b>92</b>
<b>4.3</b>	<b>Testes reacionais quali e quantitativos da atividade catalítica de SZCRA e SZCRB</b>	<b>93</b>
4.3.1	Teste qualitativo de atividade catalítica – CCD	93
4.3.2	Análise quantitativa da atividade catalítica – CG	94
<b>4.4</b>	<b>Otimização da síntese de SZCRA</b>	<b>94</b>
4.4.1	Concentração das soluções e envelhecimento em função do teor de éster	95
4.4.2	Temperatura de calcinação em função do teor de éster	97
4.4.3	Tempo de calcinação em função do teor de éster	100
4.4.4	Otimização das condições reacionais	103
<b>4.5</b>	<b>Reuso e reativação de SZCRA</b>	<b>110</b>
<b>4.6</b>	<b>Caracterização do biodiesel segundo parâmetros da ANP</b>	<b>111</b>
4.6.1	ICP – Análise química quanto a presença de Sr e Zr	113
<b>4.7</b>	<b>Caracterização de SZCRA</b>	<b>114</b>
4.7.1	Infravermelho – IV	115

4.7.2	Análise termogravimétrica – TG	117
4.7.3	Análise de superfície por adsorção de nitrogênio – BET e BJH	119
4.7.4	Microscopia eletrônica de varredura – MEV-FEG	122
4.7.5	Análise química por plasma indutivamente acoplado (ICP) – SZCRA	123
4.7.6	Difração de raios X	124
4.7.6.1	Análise qualitativa - Identificação das fases majoritárias	124
4.7.6.2	Refinamento de difratogramas pelo método de Rietveld	128
4.7.6.3	Tamanho de cristalito das fases componentes de SZCRA e SZCRB	131
4.7.6.4	Parâmetros de rede de SZCRA e SZCRB	133
<b>5</b>	<b>ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA E INFLUÊNCIA DAS FASES <math>\text{Sr}(\text{OH})_2</math> E <math>\text{SrCO}_3</math> NA ATIVIDADE DE SZCRA</b>	<b>135</b>
<b>5.1</b>	<b>Testes reacionais de <math>\text{Sr}(\text{OH})_2</math>, <math>\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}</math> e <math>\text{SrCO}_3</math></b>	<b>135</b>
<b>5.2</b>	<b>Síntese e caracterização de <math>\text{Sr}(\text{OH})_2</math></b>	<b>138</b>
5.2.1	Otimização da síntese de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ quanto à hidratação em função da atividade catalítica	138
5.2.2	Caracterização da matriz hidróxido de estrôncio	139
5.2.2.1	Difração de raios X	140
5.2.2.2	Refinamento de difratograma pelo método de Rietveld	141
5.2.2.2.1	Parâmetros de rede	142
5.2.2.3	Análise morfológica e de superfície por adsorção de nitrogênio – BET/ BJH	143
5.2.2.4	Espectroscopia vibracional de Infravermelho - FTIR	144
5.2.2.5	Análise termogravimétrica – TG/DTA	145
5.2.2.6	Solubilidade de hidróxido de estrôncio $\text{Sr}(\text{OH})_2$	146
<b>5.3</b>	<b>Otimização das condições reacionais de síntese de biodiesel utilizando <math>\text{Sr}(\text{OH})_2</math> como catalisador heterogêneo</b>	<b>147</b>
<b>5.4</b>	<b>Caracterização do biodiesel obtido com uso de <math>\text{Sr}(\text{OH})_2</math> como catalisador – Controle de qualidade segundo parâmetros ANP</b>	<b>152</b>
<b>5.4.1</b>	<b>ICP - Caracterização do biodiesel obtido pela catálise com <math>\text{Sr}(\text{OH})_2</math> quanto a presença de estrôncio</b>	<b>153</b>

<b>6</b>	<b>INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSO UTILIZANDO REATOR OBR (OSCILLATORY BAFFLED REACTOR): AJUSTE DE PARÂMETROS OSCILATÓRIOS E CONDIÇÕES REACIONAIS DA TRANSESTERIFICAÇÃO USANDO SZCRA</b>	<b>155</b>
<b>6.1</b>	<b>Apresentando o reator OBR</b>	<b>155</b>
<b>6.2</b>	<b>Otimização de parâmetros oscilatórios no sistema OBR</b>	<b>158</b>
<b>6.3</b>	<b>Ajuste de parâmetros oscilatórios em função da condutividade</b>	<b>159</b>
<b>6.4</b>	<b>Testes de batelada em OBR utilizando SZCRA</b>	<b>161</b>
<b>6.5</b>	<b>Testes de reação contínua em OBR</b>	<b>164</b>
<b>7</b>	<b>CONSIDERAÇÕES GERAIS</b>	<b>165</b>
<b>8</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>167</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e uso de Energias sustentáveis são opções de solução para a maioria dos problemas ambientais em nível global. A maioria desses problemas pode ser superada e/ou gerenciada se houver energia suficiente disponível, a um custo acessível, e se seu uso não oferecer perigo de danos irreparáveis ao ambiente. Problemas ambientais e de sustentabilidade referentes à água, alimentos, lixo, transporte e combustíveis podem ser solucionados, ao menos em parte, com energia sustentável suficiente (MANAHAN, 2009). Esta lista poderia ser facilmente entendida para muitos outros problemas relacionados a questões dessa natureza.

O grande entrave tecnológico atual é que os sistemas de utilização de energia foram, historicamente, desenvolvidos de forma não sustentável. Um dos maiores desafios de sustentabilidade é o fato de que a humanidade está esgotando as fontes de energias nas quais sua economia se baseia e necessita para sua sobrevivência. Um ícone desta realidade é o petróleo. Os Estados Unidos (USA), por exemplo, alcançaram seu pico de produção de petróleo há alguns anos, e é aparente que a produção mundial alcance seu pico poucos anos após 2010. Ainda há fontes abundantes de carvão, mas sua utilização para produção de energia, com a atual tecnologia, quase certamente, causará um inaceitável aquecimento global. Desta forma, o grande desafio que a humanidade encara durante as próximas décadas é o desenvolvimento de fontes de energias que atendam sua demanda e que não arruinem o planeta (MANAHAN, 2009).

### 1.1. Energias renováveis – biocombustíveis

Os combustíveis sempre estiveram presentes nas comunidades de todo o mundo, quer sejam eles em estado líquido, sólido ou gasoso. Apesar da histórica utilização dos combustíveis, foi somente a partir do final do século XIX que este tipo de material recebeu atenção especial no que diz respeito à sua utilização em motores de combustão interna. Também foi nesse período que Rudolf Diesel começou a experimentar prováveis combustíveis para funcionamento do seu motor de ignição por compressão (MA e HANNA, 1999). Rudolf utilizou óleo de amendoim para demonstrar o funcionamento do seu motor na *Paris Exposition* em 1900. O motor funcionou exatamente como outras máquinas abastecidas com petróleo (KNOTHE *et al.*, 2005). Entretanto, verificou-se que os óleos vegetais apresentavam algumas limitações quando utilizados como combustíveis em motores de



ignição por compressão. Por exemplo, a elevada viscosidade e a baixa inflamabilidade causavam acúmulo de material oleoso nos bicos de injeção, com consequente entupimento dos mesmos. A queima incompleta do combustível também causava depósitos de carvão na câmara de combustão. Todos esses problemas resultavam em uma baixa potência do motor. Além disso, durante a queima do óleo ocorre liberação de um composto altamente tóxico que é a acroleína: um acetaldeído produzido na queima da porção glicérica dos glicerídeos, que, se lançado em quantidades muito elevadas na atmosfera, pode levar a complicações do sistema respiratório dos seres vivos, bem como induzir o estresse oxidativo na mitocôndria, causando traumas no sistema nervoso central e doenças neurodegenerativas (LUO e SHI, 2005).

O motor desenvolvido por Rudolf foi capitalizado pela indústria de petróleo, que passou a usar uma das frações de destilação do petróleo que apresentava menor viscosidade e maior inflamabilidade que os óleos vegetais e mais barato que os outros combustíveis. Essa fração foi denominada "Óleo diesel". Estes fatores levaram o petróleo ao centro das pesquisas e o mundo passou então a usar tais destilados como combustível para motores de combustão interna. Com o tempo, os óleos vegetais foram abandonados como combustíveis. Mesmo assim, Rudolf Diesel acreditava que, futuramente, os problemas técnicos de óleos vegetais como combustíveis seriam resolvidos e tornar-se-ia possível utilizá-los em motores de combustão interna (KNOTHE *et al.*, 2005).

O petróleo, que é uma mistura de hidrocarbonetos, embora extraído de depósitos no subsolo, foi formado ao longo de milênios, a partir da decomposição de matéria orgânica (ALAJBEG *et al.*, 2000). Em regiões mais antigas da Terra, estas formações são mais incidentes ou, pelo menos, mais exploradas e conhecidas. Embora a cada dia se descubram novos poços de petróleo em todo o mundo, não se pode negar o fato de que são reservas fósseis e que são esgotáveis. Ter uma matriz energética fundamentada em uma fonte não renovável, como é o caso da maior parte dos países do mundo, é, no mínimo, instável e inseguro por questões geopolíticas. Esta afirmação se baseia na história de guerras e conflitos mundiais. Retrato disso são as históricas crises do petróleo que ocorrem desde 1973 (Figura 1).

Em momentos de crise do petróleo sempre se ventilou a possibilidade do uso de combustíveis alternativos e oriundos de fontes renováveis. Na década de 70, quando ocorreu uma dessas crises, o Brasil lançou programas que visavam à auto-suficiência energética nacional. Nessa ocasião foi que nasceu o Programa Nacional do Alcool - PROÁLCOOL com intuito de adotar o álcool etílico como combustível veicular, substituindo a gasolina. A Figura 1 apresenta a linha do tempo da produção e utilização dos combustíveis no Brasil, desde o 1º

Choque do petróleo até a transferência da competência sobre a regulação do etanol, do Ministério da Agricultura e Pecuária (MAPA) para a Agência Nacional de Petróleo, Combustíveis e Biocombustíveis (ANP), em 2011. Embora a produção nacional de veículos movidos a álcool tenha caído de 92,17% em 1985 para 0,87% em 2001 (CINTRA *et al.*, 2005), não se pode negar o fato de que o álcool é um combustível convencional e que participa ativamente da matriz energética brasileira. Vale ressaltar parte da gasolina utilizada hoje, de 19 a 25% (v/v), é na verdade, álcool etílico (AGÊNCIA..., 2010).

Figura 1 - Histórico da produção e utilização dos combustíveis desde o 1º Choque do petróleo até a competência sobre o etanol passar para a ANP em 2011.



Fonte: Agência, (2010)

Não apenas o álcool foi alvo de pesquisas de desenvolvimento de combustíveis renováveis, mas também os óleos vegetais. Entretanto, como já exposto, haviam muitos problemas com sua utilização e, naquele contexto, era economicamente inviável dispor recursos para solucioná-los, pois as soluções sugeridas até então, eram um tanto ineficientes

ou acarretavam outros problemas. Somente a partir dos anos 80, após a 2ª crise do petróleo (Figura 1), realmente intensificou-se o estudo de processos que viabilizassem o uso dos óleos vegetais como fonte de energia. Essa intensificação se deu mais por questões estratégicas, em relação à esgotabilidade das reservas mundiais de petróleo, que por necessidades circunstanciais (FREITAS, 2005). Na atualidade, os óleos e gorduras são vertentes da biomassa, considerados adequados e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável. Os óleos vegetais agregam a vantagem de representarem uma alternativa para a geração descentralizada de energia. Isso provoca um impacto social positivo, pois pode fortalecer as economias regionais através da agricultura familiar e corporativa. A industrialização descentralizada das matérias-primas regionais pode, ainda, viabilizar uma uniformidade do ônus energético (PARENTE *et al.*, 2003).

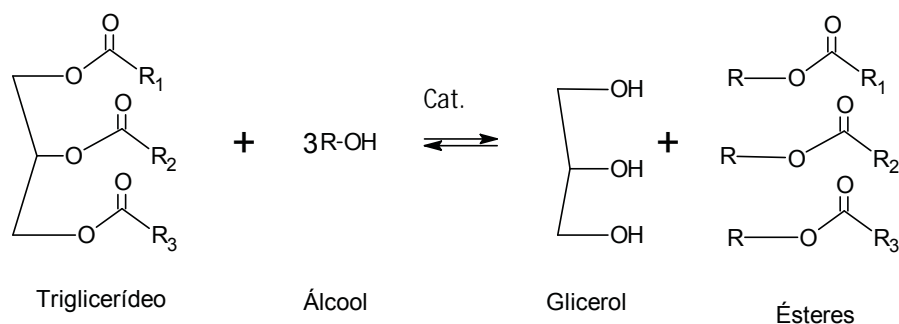
As pesquisas com óleos vegetais se desenvolveram no sentido de superar as limitações dos valores de viscosidade e inflamabilidade. Sugeriu-se, como opção para modificação do óleo, o craqueamento catalítico, a emulsificação do óleo, o craqueamento térmico ou pirólise e, por fim, a transformação química – transesterificação, ou seja, a reação do óleo com álcool de modo a resultar numa mistura de ésteres e glicerina (PARENTE, 1993).

Muitas vias foram experimentadas para superar as limitações de uso dos óleos vegetais, mas a que apresentou melhores resultados técnicos e econômicos foi a transesterificação, que como principal produto final forma uma mistura de ésteres que foi então denominada Biodiesel.

## **1.2. Estado da arte – Biodiesel**

O biodiesel é uma das opções mais convencionais para o emprego dos óleos vegetais como combustível, pois nos experimentos citados anteriormente apresentou melhores resultados quanto às características de viscosidade e densidade. A obtenção se dá por meio da transformação química de óleos e gorduras, ou seja, através da reação de transesterificação de glicerídeos ou da esterificação de ácidos graxos (PARK *et al.*, 2010). Na transesterificação (Figura 2), triacilglicerídeos (óleos/gorduras) reagem com um álcool na presença de um catalisador produzindo, majoritariamente, uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (LIMA, 2005).

Figura 2 - Transesterificação de triacilglicerol com álcool na razão 1:3 óleo:álcool.



Fonte: Lima, (2005).

Onde:

$R_1, R_2$  e  $R_3$  = Radicais alquílicos graxos.

O produto obtido da reação de transesterificação, esquematizada na Figura 2, deve ser purificado a ponto de alcançar composição majoritária em ésteres alquílicos e atender a parâmetros de qualidade estabelecidos pelo Governo Federal do Brasil através de sua agência reguladora, ANP, com legislação específica e só então pode ser legalmente classificado como Biodiesel. A atual normalização em vigor é a Resolução ANP nº 14/12 (11/05/2012) que contempla uma série de parâmetros. A Tabela 1 apresenta todos os parâmetros de qualidade regularizados pela ANP, seus limites máximos ou mínimos e os métodos-teste oficiais que devem ser empregados para realizar as referidas análises.

Os parâmetros monitorados demandam um rigoroso controle de qualidade que objetiva, sobretudo, garantir a qualidade do biodiesel quanto a sua performance no motor, assim como evitar fraudes, como adição ilegal de solventes de baixo custo ao combustível, assegurar direitos dos consumidores e manter a garantia dos fabricantes de automóveis, visto que combustíveis fora das especificações e/ou adulterados causam danos em partes importantes do motor. Além da adulteração, a qualidade do biodiesel pode sofrer variações devido à presença de contaminantes oriundos da matéria prima, do processo de produção ou formados durante a estocagem (AGÊNCIA..., 2010).

Tabela 1 - Parâmetros de qualidade (características), unidades de medida, limites máximos ou mínimos e métodos teste oficiais regulados pela ANP, que devem ser empregados no controle de qualidade do biodiesel.

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Massa específica a 20°C	Kg/m <sup>3</sup>	<b>850-900</b>	7148 14065	1298 4052	3675 12185
Viscosidade cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	<b>3,0-6,0</b>	10441	445	3104
Teor de água, máx.	mg/Kg	<b>380</b>	-	6304	12937
Contaminação total, máx.	mg/Kg	<b>24</b>	-	-	12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	<b>100,0</b>	14598	93	3679
Teor de éster, mín.	% massa	<b>96,5</b>	15342	-	14103
Resíduo de carbono	% massa	<b>0,050</b>	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	<b>0,020</b>	6294	874	3987
Enxofre total, máx.	mg/Kg	<b>50</b>	-	5453	20846 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/Kg	<b>5</b>	15553	-	14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/Kg	<b>5</b>	15553	-	14538
Fósforo, máx.	mg/Kg	<b>10</b>	15553	4951	14107
Corrosividade ao Cobre, 3h a 50°C, máx.	-	<b>1</b>	14359	130	2160
Número de cetano	-	<b>anotar</b>	-	613	5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	<b>19</b>	14747	6371	116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	<b>0,50</b>	14448	664	14104
Glicerol livre, máx.	% massa	<b>0,02</b>	15341	6584	14105
Glicerol total, máx.	% massa	<b>0,25</b>	15344	6584	14105
Mono, di, triacilglicerol	% massa	<b>anotar</b>	15342 15344	6584	14105
Metanol ou etanol, máx.	% massa	<b>0,20</b>	15343	-	14110
Índice de iodo	g/100g	<b>anotar</b>	-	-	14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	H	<b>6</b>	-	-	14112

Fonte: Agência..., (2012)

Na atualidade, um grande desafio para o desenvolvimento tecnológico da indústria de biodiesel é a obtenção de sistemas catalíticos e/ou condições reacionais alternativas que: possibilitem o uso de matérias-primas não manufaturadas e/ou recicladas. Ou seja, óleos e gorduras não refinados das mais diversas origens e óleos de fritura. Catalisadores

heterogêneos, com sítios ácidos e básicos, que sejam capazes de transesterificar glicerídeos e esterificar ácidos graxos numa mesma reação evitando a formação de sabões e emulsões e, estrategicamente importante, que seja eficiente para as reações utilizando tanto metanol quanto etanol. A redução de custos no refino de óleos e gorduras e o reaproveitamento de óleos servidos em sistemas que apresentem eficiência compatível com a rota alcalina homogênea convencional podem tornar o biodiesel ainda mais economicamente viável.

Vários estudos têm mostrado a eficiência de óxidos de estrôncio (SrO) e zircônio (ZrO<sub>2</sub>) na transesterificação de óleos. O SrO é um óxido básico que atua em condições brandas na catálise alcalina de glicerídeos apresentando conversão da ordem de 90% em ésteres. O ZrO<sub>2</sub> tratado é um óxido ácido e por isso empregado na catálise ácida da esterificação de matérias graxas ácidas sob condições enérgicas de tempo e temperatura para obtenção de teor de éster final em torno de 90%. Com base nesses dois materiais sedimentam-se as metas seguintes desse trabalho.

### **1.3. Objetivos**

Desenvolver um catalisador heterogêneo a base de estrôncio (Sr) e zircônio (Zr) para a produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras - Síntese, caracterização e testes de atividade reacional.

#### **1.3.1. Objetivos específicos**

- Investigar métodos de síntese de óxidos mistos (Perovskitas);
- Sintetizar uma matriz sólida com composição potencialmente anfótera;
- Estudar e ajustar as condições de síntese de perovskitas cataliticamente ativas para a reação de transesterificação;
- Sintetizar catalisadores mistos de Zr e Sr com atividade catalítica para a produção de biodiesel;
- Caracterizar os catalisadores sintetizados e que apresentaram atividade catalítica utilizando: DRX, TG, MEV, BET, ICP e IV;
- Ajustar as condições reacionais da reação de transesterificação heterogênea de modo a alcançar as melhores condições de síntese de biodiesel. Planejamento experimental para

otimizar os parâmetros: tempo e temperatura de reação, razão molar álcool:óleo e massa de catalisador.

- Avaliar o potencial catalítico do material sintetizado para transesterificação etílica;
- Avaliar a performance catalítica da matriz sólida em reações em meio hidratado e/ou ácido;
- Investigar a viabilidade tecnológica do emprego destes sistemas catalíticos na síntese de biodiesel em reator OBR (*Oscillatory Baffled Reactor*) – Uma projeção para *scale-up*;
- Contribuir com o desenvolvimento tecnológico e acadêmico brasileiro e formar recursos humanos qualificados na pesquisa e manufatura de materiais catalíticos e de biodiesel.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA – MATÉRIAS-PRIMAS E CATÁLISE**

A síntese de biodiesel se dá através da transesterificação utilizando matérias-primas convencionais tais como óleos/gorduras e álcoois, por preferência cinética, de cadeia curta. A catálise dessa reação é um aspecto não tão convencional, uma vez que apresenta várias possibilidades que vão desde a catálise homogênea, utilizando ácidos e bases usuais (KOH, NaOH), até a catálise heterogênea, onde a possibilidade de novos materiais foge bastante de algo convencional. Isso sem mencionar a catálise biológica, ou seja, com o uso de enzimas. Nesse tópico serão abordados esses dois aspectos das transesterificação (Matérias-primas e catálise) numa concisa revisão literária, que se segue.

### **2.1. Matérias-primas**

A produção de biodiesel se baseia em duas matérias primas que são os óleos/gorduras, como fonte de glicerídeos e ácidos graxos, e um álcool que é o agente transesterificante. Essa reação depende da presença de um catalisador para que ocorra sem equilíbrio e com uma cinética que viabilize a produção em tempo economicamente viável. Inicialmente, os aspectos gerais concernentes às matérias-primas e suas peculiaridades na transesterificação, serão apresentados.

#### **2.1.1. Óleos/gorduras**

Os glicerídeos (óleos/gorduras) são as principais matérias-primas para síntese de biodiesel. Os ácidos graxos seguem o filão, porém como sua oferta é bem menor que a de glicerídeos a indústria baseia sua produção em óleos e gorduras derivados de origem vegetal e animal. O ácidos graxos aparecem apenas como mais uma opção, embora existam processos específicos para manufaturar essa matéria (KNOTHE *et al.*, 2005; SOUZA *et al.*, 2008).

Óleos e as gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formados predominantemente de produtos de condensação entre ácidos graxos e glicerol chamados glicerídeos. Eles podem ser mono, di ou triglicerídeos de acordo com o número de ácidos graxos ligados ao glicerol (MORETTO e FETT, 1998.)

A diferença entre óleos (líquidos) e gorduras (sólidas), à temperatura ambiente, reside na proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triglicerídeos, já que



os ácidos graxos correspondentes representam mais de 95% da massa molar dos seus triacilgliceróis. A Resolução nº 20/77, do Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA), define a temperatura de 20 °C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo quando o ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura. As gorduras animais, como a banha, o sebo comestível e a manteiga, são constituídas por misturas de triacilgliceróis, que contêm quantidades de grupos acila saturados maiores do que a de insaturados. Obviamente, o mesmo ocorre com as gorduras de coco, babaçu e cacau, que são gorduras comestíveis de origem vegetal. O termo gordura, contudo, é o mais abrangente e usualmente empregado quando o estado físico não tem maior significância (MORETTO e FETT, 1998.).

Nos Quadros 1 e 2 encontram-se listadas algumas características físico-químicas de ácidos graxos saturados e insaturados, respectivamente.

Quadro 1 - Ácidos graxos saturados: nome técnico e usual, fórmula molecular e ponto de fusão.

Ácido	Nome usual	Fórmula molecular	Ponto de fusão
Butanóico	Butírico	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-5,3 °C
Hexanóico	Capróico	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	-3,2 °C
Octanóico	Caprílico	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	16,5 °C
Decanóico	Cáprico	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	31,6 °C
Dodecanóico	Láurico	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	44,8 °C
Tetradecanóico	Mirístico	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	54,4 °C
Hexadecanóico	Palmítico	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	62,9 °C
Octadecanóico	Estearico	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	70,1 °C
Eicoisanóico	Araquídico	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	76,1 °C
Docosanóico	Behênico	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	80,0 °C
Tetracosanóico	Lignocérico	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	84,2 °C

Fonte: Moretto e Fett, (1998).

Pelo fato do Brasil possuir uma biodiversidade bastante variada, algumas organizações mundiais o apontam como um grande potencial energético num futuro onde a biomassa seja a base desse potencial e não o petróleo. Esta afirmação é fundamentada, basicamente, na diversidade climática e vegetal brasileira, pois isto possibilita ao Brasil

desenvolver, em todo o território, regiões de cultivo e exploração de várias oleaginosas para produção de biodiesel.

Em algumas regiões existem plantações com um alto potencial produtivo (soja no cerrado), em outras as condições climáticas propiciam cultivos específicos e quase exclusivos (mamona no sertão). Há ainda regiões em que apenas o extrativismo já seria suficiente para alavancar uma produção em escala industrial (babaçu no Maranhão e Piauí). As plantas nativas são, portanto, o carro chefe do desenvolvimento regional. O Quadro 2 apresenta algumas características de culturas de oleaginosas com potencial para uso energético (produtividade, ciclo econômico e rendimento de óleo) (MEIRELLES, 2003.). É indiscutível a necessidade de se estudar as plantas nativas dessas áreas para que se possa avaliar seus potenciais produtivos e sua disponibilidade para extrativismo ou suas respectivas condições de cultivo.

Quadro 2 - Ácidos graxos insaturados: nome técnico e usual, fórmula molecular e ponto de fusão.

Ácido	Nome usual	Fórmula molecular	Ponto de fusão
9-Hexadecenóico	Palmitoléico	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,0 °C
9-Octadecenóico-cis	Oléico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	16,3 °C
9-Octadecenóico-trans	Elaídico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	44,0 °C
11-Octadecenóico	Vacênico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	39,5 °C
9,12-Octadecadienóico	Linoléico	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	5,0 °C
9,12,15-Octadecatrienóico	Linolénico	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	11,0 °C
5,8,11,14-Eicosatetraenóico	Araquidônico	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	49,5 °C
13(Z)-Docosenóico	Erúcico	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	33,0 °C

Fonte: Moretto e Fett, (1998).

Lima *et al.*, (2007) transesterificaram por catálise homogênea básica utilizando metanol e etanol os óleos de babaçu (*Orbignya sp.*), tucum (*Astrocaryum vulgare*) e macaúba (*Acrocomia aculeata*), palmeiras abundantes no centro-oeste, norte e nordeste do Brasil e obtiveram-se bons resultados no processo catalítico. Lima *et al.*, (2008) desenvolveram suas pesquisas utilizando condições convencionais de preparação por rota alcalina homogênea, em temperatura ambiente e tempo médio de reação de 40 minutos.

Com relação ao tipo de óleo a ser transesterificado, é ilógico não fazer uso dos mais acessíveis, adaptáveis e viáveis em uma região produtora (COSTA, 2004).

É importante salientar o fato de que a rota sintética de produção do biodiesel predominante, hoje, utiliza como agente transesterificante o metanol, que é obtido principalmente da destilação do petróleo. O uso de metanol, nestas condições, não concorda com os objetivos de uso de combustível renovável e não derivado do petróleo (diesel).

### 2.1.2. Álcool

A utilização de vários álcoois vem sendo vislumbrada e pesquisada largamente. Al-Widyan e Al-Shyoukh, (2002) citaram, por exemplo, o butanol como agente transesterificante na síntese de biodiesel. Somente álcoois simples, tais como metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico, podem ser usados na transesterificação. O metanol é mais frequentemente utilizado por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade).

Um álcool que se destaca, e que inclusive já é utilizado como combustível no Brasil, é o etanol. Ele é utilizado puro ou em misturas com a gasolina em motores de ignição por centelha (ciclo Otto). O etanol é o segundo menor monoálcool e pode ser obtido de diversas fontes vegetais, inclusive da cana-de-açúcar. Existem trabalhos desenvolvidos (LIMA, 2007, 2008) e uma gama de outros em andamento nos quais se utiliza o etanol em lugar do metanol para a produção de biodiesel. O etanol está se tornando mais popular, por ser renovável e menos tóxico que o metanol, sobretudo. O Quadro 3 faz uma comparação entre o metanol e o etanol quanto a vários fatores.

Quadro 3 - Comparação entre o metanol e o etanol quanto a vários fatores.

<b>Fatores</b>	<b>Metanol</b>	<b>Etanol</b>
Origem	Petroquímica	Cana-de-açúcar
Oferta	Importado	Produção Nacional
Fonte	Não-renovável	Renovável
Volatilidade	Alta	Moderada
Chama	Invisível	Visível
Toxicidade	Elevada	Moderada
Custo	R\$ 700/Ton.	R\$ 950/Ton.

Fonte: Rodriguez, (2011).

A transesterificação etílica é significativamente mais complexa que a metílica. O aumento do tamanho da cadeia do álcool acarreta uma maior sofisticação ao processo e parte

dos parâmetros do processo deve ser revista. Entretanto, trabalhando-se as quantidades estequiométricas relativas entre catalisador, álcool e óleo não transesterificado, bem como com outras variáveis de processo como temperatura, agitação e tempo de reação, acredita-se ser possível atingir qualidade similar à do produto obtido via rota metílica (LIMA, 2005).

Uma das variáveis mais importantes que afetam a produção de ésteres é a razão molar do álcool para o triglicerídeo. Estequiometricamente são necessários três moles de álcool e um mol de triglicerídeo para produzir três moles de ésteres alquílicos de ácidos graxos e um mol de glicerina. Entretanto, a transesterificação é uma reação de equilíbrio na qual um grande excesso de álcool é necessário para deslocar a reação na direção dos produtos. Para se obter uma conversão máxima de ésteres, uma razão molar de 6:1 deve ser utilizada. Verifica-se que esta razão molar não interfere na acidez, índices de peróxido, saponificação e iodo dos ésteres metílicos (TOMASEVIC e SILER-MARINKOVIC, 2003). De outra forma, a alta razão molar álcool/óleo interfere negativamente na separação da glicerina porque há um aumento na sua solubilidade. Quando resta glicerina na solução, ela ajuda a deslocar o equilíbrio de volta para a esquerda, diminuindo os ésteres formados (ENCINAR *et al.*, 2002).

A formação de ésteres etílicos através da catálise básica é mais difícil em relação à formação dos ésteres metílicos. Especificamente a formação de emulsão estável durante a etanólise se configura um problema. Metanol e etanol não são miscíveis com triglicerídeo à temperatura ambiente, e a mistura reacional é normalmente agitada mecanicamente para alcançar a transferência de massa. Durante o curso da reação, normalmente ocorre a formação de emulsão. No caso da metanólise, esta emulsão forma-se e quebra-se rapidamente de modo a se obter uma camada de glicerol e uma camada de ésteres como fase superior. Na etanólise, esta emulsão é mais estável e complica severamente a separação e purificação dos ésteres. Esta emulsão é causada, em parte, pela formação de mono e diglicerídeos intermediários, que têm grupamentos hidroxil polares e cadeias hidrocarbônicas não polares (ZHOU *et al.*, 2003). Além disso, o etanol é muito mais higroscópico que o metanol e a água é outro fator que contribui para a formação da emulsão e da reação de saponificação, quando se trabalha com catalisadores básicos (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Outro fator é o caráter azeotrópico do etanol, que na concentração de 96%, não se consegue mais separar a água do etanol, através de processo de destilação simples. São necessários processos mais complexos e onerosos para se obter um etanol anidro (MORRISON e BOYD, 1978) que é o ideal e necessário para o processo da reação de transesterificação.

## 2.2. Catálise

Catalisador, de acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), é uma substância que aumenta a razão de uma reação sem modificar a energia global padrão de Gibbs na reação (McNAUGHT e WILKINSON, 1997). O processo químico de aumento da razão reacional é chamado catálise e o catalisador é tanto reagente como produto da reação. Ou seja, o catalisador é restaurado após cada ciclo catalítico. Além disso, o catalisador não influencia no equilíbrio final da composição após cessar a reação.

No que diz respeito à reação de síntese de biodiesel, no Brasil especificamente, o biodiesel tem sido produzido industrialmente a partir de óleos e/ou gorduras por meio da catálise homogênea básica, utilizando-se hidróxidos de potássio ou sódio como catalisador. Os catalisadores homogêneos básicos apresentam alguns inconvenientes, como a formação de sabão, que está associada à presença de emulsões no final da reação, tornando difíceis as etapas de purificação do biodiesel. Esses inconvenientes são eliminados com o uso dos catalisadores ácidos ( $H_2SO_4$ , HCl, etc.), que evitam a formação de sabões (ABREU *et al.*, 2005). Entretanto, o uso de ácidos potencializa a corrosão dos equipamentos, exige altas temperaturas reacionais, tem uma cinética de reação mais demorada e apresenta rendimentos menores que a rota alcalina (ABREU *et al.*, 2005).

Uma alternativa aos catalisadores homogêneos e que tem recebido crescente atenção no meio acadêmico é o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para produzir biodiesel, porque sua utilização simplifica e economiza os processos de separação e purificação. Vários estudos com estrôncio, estanho, zircônio, cobalto e cobre ((LIU *et al.*, 2007; KAWASHIMA *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2008; ZABETI *et al.*, 2009) mostram que estes metais têm atividade catalítica na reação de transesterificação. Nos subtópicos seguintes serão expostos alguns aspectos da catálise homogênea, enzimática e heterogênea.

### 2.2.1. Catálise homogênea

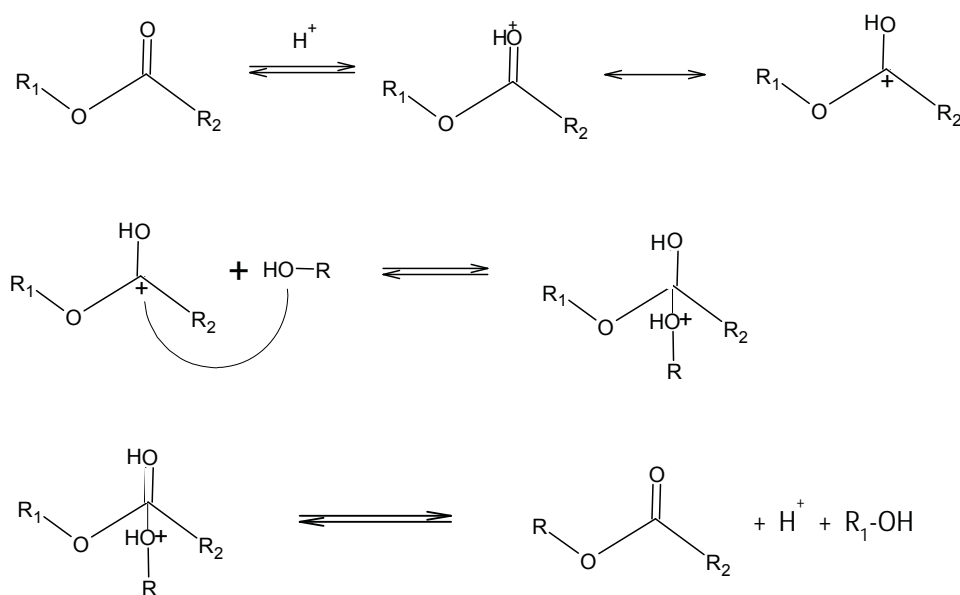
Em se tratando de catálise homogênea devem-se focar dois aspectos: a acidez e a basicidade do catalisador. As características do sítio reacional das moléculas de glicerídeos, o grupamento carbonila, propiciam a versatilidade de poderem interagir tanto com espécies ácidas como básicas por dois mecanismos inicialmente diferentes. Essas características de catalisadores e mecanismos são discutidas nos subtópicos a seguir.

### 2.2.1.1. Catálise ácida

A transesterificação por via ácida é catalisada por um ácido de Brønsted, preferencialmente os ácidos sulfônico ou sulfúrico. Este tipo de catalisador dá um alto rendimento reacional, mas a reação é lenta, requer temperaturas acima de 100 °C e mais que 3 horas para alcançar uma conversão completa (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

O mecanismo da transesterificação por via ácida (Figura 3) inicia-se com a protonação do grupo carbonílico do éster levando à formação de um carbocátion que, após um ataque nucleofílico do álcool, produz um intermediário tetraédrico que elimina glicerol para formar um novo éster e regenera o catalisador  $H^+$  (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Figura 3 - Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por ácido.



Fonte: Schuchardt (1998).

Onde:

R = Radical alquil do álcool

$R_1$  = Molécula de triglicerídeo

$R_1OH$  = Molécula de diglicerídeo.

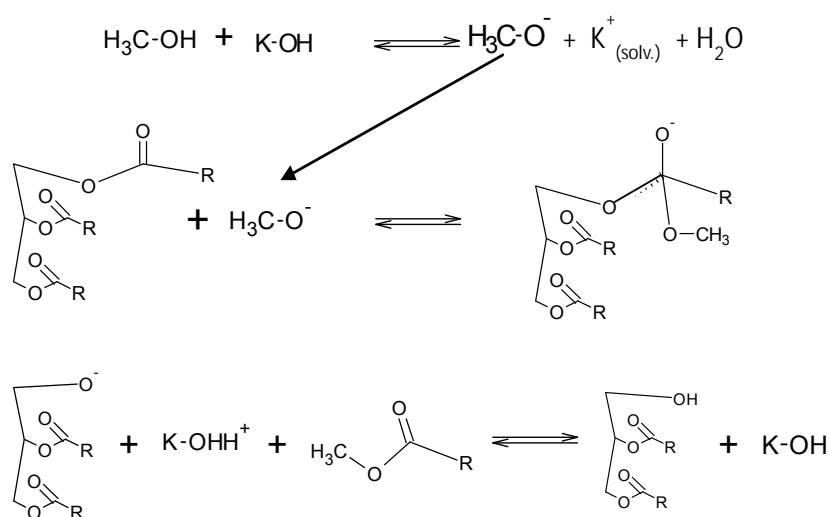
$R_2$  = Radical graxo.

De acordo com o mecanismo, ácidos carboxílicos podem ser formados pela reação do carbocátion com água presente na mistura reacional. Isto sugere que uma transesterificação por via ácida deve ser realizada na ausência de água, no sentido de evitar a formação competitiva de ácidos carboxílicos que reduzem a produção de ésteres alquílicos (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

#### 2.2.1.2. Catálise básica

No mecanismo da transesterificação por via alcalina (Figura 4), o primeiro passo é a reação da base com o álcool, produzindo um alcóxido e o catalisador protonado. O ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo carbonílico do triglicerídeo gera um intermediário tetraédrico, do qual o éster alquílico e o ânion do diglicerídeo são formados. Este último desprotona o catalisador, regenerando assim a espécie ativa, que é agora hábil a reagir com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo. Os diglicerídeos e os monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo à mistura de ésteres alquílicos e glicerol (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Figura 4 - Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por base.

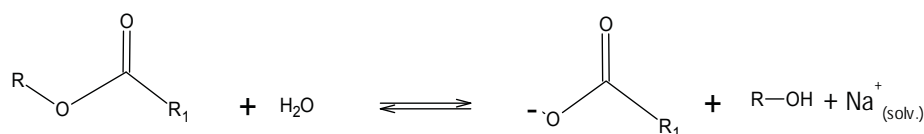


Fonte: Lima (2005).

A via alcalina é preferida à via ácida em função de requerer condições de temperatura e tempo mais amenas e gerar um produto que ofereça menor risco de corrosão à reatores e às partes internas do motor. Entretanto, também há alguns inconvenientes na via alcalina que não ocorrem na via ácida. A fácil formação de sabão durante a reação é um desses inconvenientes, principalmente se o meio contiver água. Esta formação de sabão irá, além de dificultar a separação espontânea da glicerina, concorrer com a formação de ésteres e diminuir a eficiência da reação devido ao consumo do catalisador. Tem-se na Figura 5 a reação de saponificação.

A água, neste ambiente, atua como catalisador, pois leva os ésteres a formar ácidos graxos e regenera o álcool. Os ácidos graxos, na presença do catalisador alcalino, irão sofrer hidrólise de modo a formar sal de ácido graxo (sabão) e água.

Figura 5 - Reação de saponificação durante uma transesterificação.



Fonte: Lima (2005).

Onde :

R = Radical alquílico do éster graxo

R1 = Radical graxo do éster

### 2.2.1.3. Catálise enzimática

Uma catálise alternativa proposta e promissora é o uso de catalisadores enzimáticos, como lipase e lipase imobilizada (FUKUDA *et al.*, 2001). As lipases (glicerol éster hidrolase EC 3.1.1.3) são as enzimas que catalisam a hidrólise de acilgliceróis em ácidos graxos, diacil gliceróis, monoacil gliceróis e glicerol (transesterificação ou alcoólise). Estas enzimas são produzidas intra e extracelularmente em diversos microrganismos, por exemplo, nos fungos *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Thermomyces lanuginosus*, *Rhizomucor miehei* e nas



bactérias *Bukholdeira cepacia*, *Pseudomonas alcaligenes*, *Pseudomonas mendocina*, *Chromobacterium viscosum* (MAHADIK *et al.*, 2002).

As inúmeras pesquisas a respeito da catálise enzimática direcionam-se principalmente às suas aplicações práticas na indústria, na hidrólise de gorduras, à produção de ácidos graxos, aditivos alimentares, síntese de ésteres e peptídeos, definição de misturas racêmicas, detergentes, entre outros. Na literatura há interessantes revisões, Fukuda *et al.*, (2001) e Mahadik *et al.*, (2002), que incluem a sua produção, purificação, separação e caracterização.

Alguns registros da literatura têm apontando para a dificuldade de reuso de enzimas na transesterificação. Nestes registros encontra-se, por exemplo, avaliação de reações de metanólise com lipase de *Candida antarctica* imobilizada e óleos residuais em bateladas de duas etapas com variação das proporções de enzima e metanol, obtendo rendimentos maiores que 90% de biodiesel (SHIMADA *et al.*, 2002). Entretanto, há poucos estudos que visem a diminuição dos custos de enzimas puras, assim como sobre a aplicação diretas de microorganismos em reações de transesterificação. Um outro fator que demanda pesquisas e que inviabiliza o uso comercial de enzimas é sua rápida desativação na presença de álcoois.

### 2.2.2. Catálise heterogênea

A primeira reação catalítica heterogênea, a desidratação do etanol em argila inativa, foi estudada por Priestley em 1778. A partir de então os estudos evoluíram e tiveram a participação de vários cientistas ao longo do século XVIII até chegar a Berzélius, em 1836, que utilizou o termo catálise, propriamente, ao examinar resultados anteriores nas mudanças químicas tanto em sistemas homo como heterogêneos (ROQUE-MALHERBE, 2009). Desde então, o desenvolvimento da ciência e tecnologia de catálise tornou-se uma importante operação na indústria química.

No processo industrial de produção de biodiesel os catalisadores heterogêneos apresentam uma perspectiva de vantagens significativas, em relação a catálise homogênea e enzimática e estão classificados, sobretudo, quanto a seu caráter ácido ou básico, ou seja, heterogêneos ácidos e básicos. Dentre as potenciais vantagens desses catalisadores estão, principalmente:

- Não levarem à obtenção de sabão, quando se tratando de catalisadores alcalinos, ou causarem problemas de corrosão, quando ácidos;

- A fácil separação e recuperação do catalisador do meio reacional para um posterior tratamento e retorno ao reator;
- Uma vez que o catalisador está na fase sólida, a contaminação dos produtos é muito menor que na catálise homogênea;
- A menor geração de resíduos decorrentes das etapas de purificação do biodiesel.

Várias pesquisas têm sido feitas com uma gama de materiais como catalisadores heterogêneos na produção de Biodiesel:

- Silva *et al.*, (2008) descrevem a síntese e caracterização de catalisadores heterogêneos obtidos pela adsorção de íons cobre (Cu) e cobalto (Co) em quitosana pura. Os autores apresentaram resultados satisfatórios na transesterificação de óleos vegetais aplicando estes catalisadores.
- Abreu *et al.*, (2005) descrevem a utilização de complexos metálicos utilizando Sn, Zn, Pb e Hg, como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel. Xie e Huang, (2006) utilizaram compostos de potássio como KOH, KF e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> suportados em ZnO, como excelentes catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel. Também tem sido testado óxido metálico de zinco suportado em alumina (BOURNAY *et al.*, 2005).
- A atividade de óxido de estrôncio (SrO) tem sido relatada e estudada recentemente. As características básicas do SrO (ZABETI *et al.*, 2009) possibilitam uma catálise heterogênea alcalina. O SrO obtido a partir da calcinação do carbonato de estrôncio apresentou atividade catalítica na transesterificação alcançando conversão da ordem de 85% (CARVALHO, 2009) a 95% (LIU *et al.*, 2007).
- Óxidos de zircônio, titânio e zinco estão entre os óxidos de metais de transição que têm atraído a atenção para a produção de biodiesel devido suas propriedades ácidas. A zirconia (ZrO<sub>2</sub>) tem sido usada em uma variedade de reações, por exemplo alquilação de isobutano e isomerização de N-butano, tendo mostrado alta atividade correlacionada com sua acidez (ZABETI *et al.*, 2009). A zircônia tem atraído a atenção tanto como catalisador como suporte para ancoragem de outros catalisadores devido sua alta estabilidade térmica e

estabilidade sob atmosfera oxidante. Um exemplo dessa aplicação é na hidrogenação catalítica de olefinas (TANABE e YAMAGUCHI, 1994).

- Zircônia sulfatada ( $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ ) e zircônia tungstenada ( $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ) são exemplos de catalisadores heterogêneos que exibem atividade catalítica para várias reações, inclusive a transesterificação. Furuta *et al.*, (2004) utilizando esses materiais alcançaram conversão completa de óleo de soja a biodiesel à temperatura de 170 °C.

Toda a série de catalisadores heterogêneos anteriormente citados, além de uma gama de outros mais, podem ser sintetizados por diferentes métodos que resultam em materiais com diferentes características e rendimentos, mas que têm mecanismo de ação reacional de naturezas similares entre si dadas suas características ácidas ou básicas, ou seja, óxidos ácidos (Lewis) atuarão por um mecanismo e óxidos alcalinos (Brønsted) participarão de outro mecanismo. Desta forma, é indispensável discutir as condições e mecanismos de catalisadores heterogêneos na transesterificação.

### **2.2.2.1. Mecanismos de catálise heterogênea**

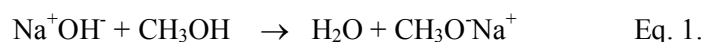
O entendimento da cinética e mecanismo da reação ajuda a projetar um catalisador adequado às condições reacionais. A produção de ésteres alquílicos depende do tipo de catalisador utilizado, razão álcool/óleo, temperatura da reação, tempo reacional e impurezas do óleo vegetal (MEHER *et al.*, 2006; HELWANI *et al.*, 2009; LEE *et al.*, 2009). Os mecanismos de reação são informações indispensáveis para selecionar e projetar materiais efetivamente catalíticos para produção de biodiesel. O principal mecanismo de catálise heterogênea segue similarmente o princípio da catálise homogênea tanto para sistemas ácidos quanto básicos (DI SERIO *et al.*, 2008; LEE *et al.*, 2009). Os mecanismos de esterificação e transesterificação usando catalisadores ácido ou básicos têm sido discutidos por vários autores (HATTORI *et al.*, 2000; DOSSIN *et al.*, 2006a; SHAMSHUDDIN e NAGARAJU, 2007; SUWANNAKARN *et al.*, 2007; LEE *et al.*, 2009). Assim como a catálise homogênea, as características ácidas e baixas da catálise heterogênea são importantes propriedades para a transesterificação de triglicerídeos. Diferente de sistemas homogêneos, na catálise heterogênea, a adsorção dos reagentes e a dessorção dos produtos têm que ocorrer na superfície do catalisador sólido para a reação proceder a taxas mais rápidas (ENDALEW *et al.*, 2011b).

Duas hipóteses foram propostas para os mecanismos de esterificação e transesterificação por catálise ácida: mecanismo de um sítio simples (tipo *Eley-Rideal* (ER)) ou duplo sítio (*Langmuir-Hinshelwood* (LH) modelo) (DOSSIN *et al.*, 2006; SHAMSHUDDIN e NAGARAJU, 2007; SUWANNAKARN *et al.*, 2007). No mecanismo ER, a carboxila do triglicerídeo é adsorvida no sítio ativo do catalisador e então o álcool protonado na fase líquida ataca. O mecanismo LH é aceitável do ponto de vista químico que dois reagentes (triglicerídeo e álcool) são adsorvidos nos sítios ativos do catalisador de forma que a reação ocorra com as espécies adsorvidas. Suwannkarn *et al.*, (2007) sugere que o tipo de mecanismo de reação depende do tipo de álcool utilizado. Embora nenhuma justificativa seja dada, descobriu-se que álcoois com muitos carbonos preferem o mecanismo LH enquanto álcoois mais curtos tais como metanol preferem mecanismos ER. Álcoois de cadeia curta são usualmente empregados na síntese de biodiesel de óleos vegetais e então, ER é o modelo no qual se baseia a transesterificação com metanol.

Catalisadores heterogêneos ácidos e básicos podem ser classificados como catalisadores de Brønsted ou Lewis, muito embora em muitos casos ambos os tipos de sítios possam estar presentes e não seja fácil avaliar a importância relativa dos tipos de sítios na reação.

Uma descrição detalhada de alguns mecanismos de reação pode ser encontrada nos artigos de revisão de Di Serio *et al.*, (2008) e Endalew *et al.*, (2011b). Neste trabalho, será apresentada uma visão geral dos mecanismos de reação de diferentes tipos de catalisadores.

Quando catalisadores básicos de Brønsted, por exemplo, NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, são misturados com álcool, o catalisador verdadeiro é formado. Este catalisador de que se fala é o grupo alcóxido que é formado de acordo com a Equação 1, abaixo:

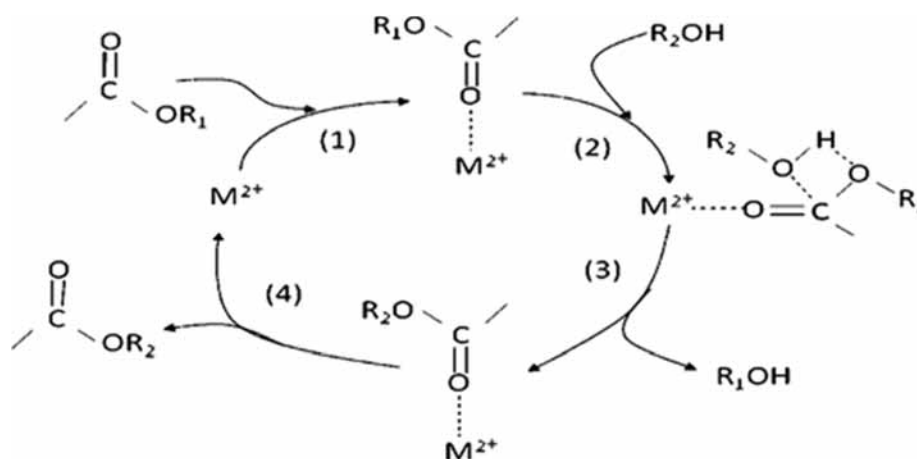


O alcóxido (CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>) ataca o grupo carbonila da molécula do triglicerídeo, assim como visto na catálise homogênea (Figura 4). Frequentemente, alcóxidos como NaOCH<sub>3</sub> e KOCH<sub>3</sub> são usados diretamente como catalisador, comercialmente chamados de metilatos. Um mecanismo similar é observado no caso da catálise heterogênea básica, como no caso das zeólitas. Também neste caso, a espécie formada é um alcóxido homogêneo. No caso de catalisadores heterogêneos básicos de Brønsted tais como resinas com amônio quaternário funcionalizado (QN<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>), o contra-íon positivo (grupo amônio orgânico), sendo ligado diretamente a superfície de suporte, retém eletronicamente o anion catalítico na superfície do

sólido: a reação ocorre entre o metanol adsorvido no cátion e o éster do líquido (*Eley-Rideal mechanism*) (DI SERIO *et al.*, 2008). A formação do grupo alcóxido é também um passo fundamental para os catalisadores heterogêneos básicos de Lewis. Por exemplo, no caso da transesterificação do acetato de etila, catalisado pelo MgO, a reação ocorre entre as moléculas de metanol adsorvidas nos sítios básicos livres do óxido de magnésio e a molécula de acetato de etila da fase líquida (DOSSIN *et al.*, 2006a,b). Ambos os catalisadores ácidos de Bronsted e Lewis têm sido usados na síntese de biodiesel, a ambos catalisaram a transesterificação e a esterificação (LÓPEZ *et al.*, 2007). Catalisadores ácidos de Bronsted são ativos principalmente nas reações de esterificação, enquanto os catalisadores ácidos de Lewis são mais ativos na transesterificação.

Em ambas as catálises homogênea e heterogênea de Bronsted, a rota do mecanismo procede-se pela protonação do grupo carbonila: aumentando sua eletrofilicidade e tornando-o mais susceptível ao ataque nucleofílico do álcool (LIU *et al.*, 2006). A formação de uma espécie mais eletrofílica também ocorre com catalisadores ácidos de Lewis, tanto heterogêneos como homogêneos, no primeiro passo do mecanismo (DI SERIO *et al.*, 1998; BONELLI *et al.*, 2007). Neste caso, a etapa de razão determinante depende da força ácida do catalisador de Lewis. A Figura 6 apresenta o esquema do ciclo catalítico heterogêneo ácido em 4 estágios.

Figura 6 - Esquema do ciclo catalítico em 4 estágios.



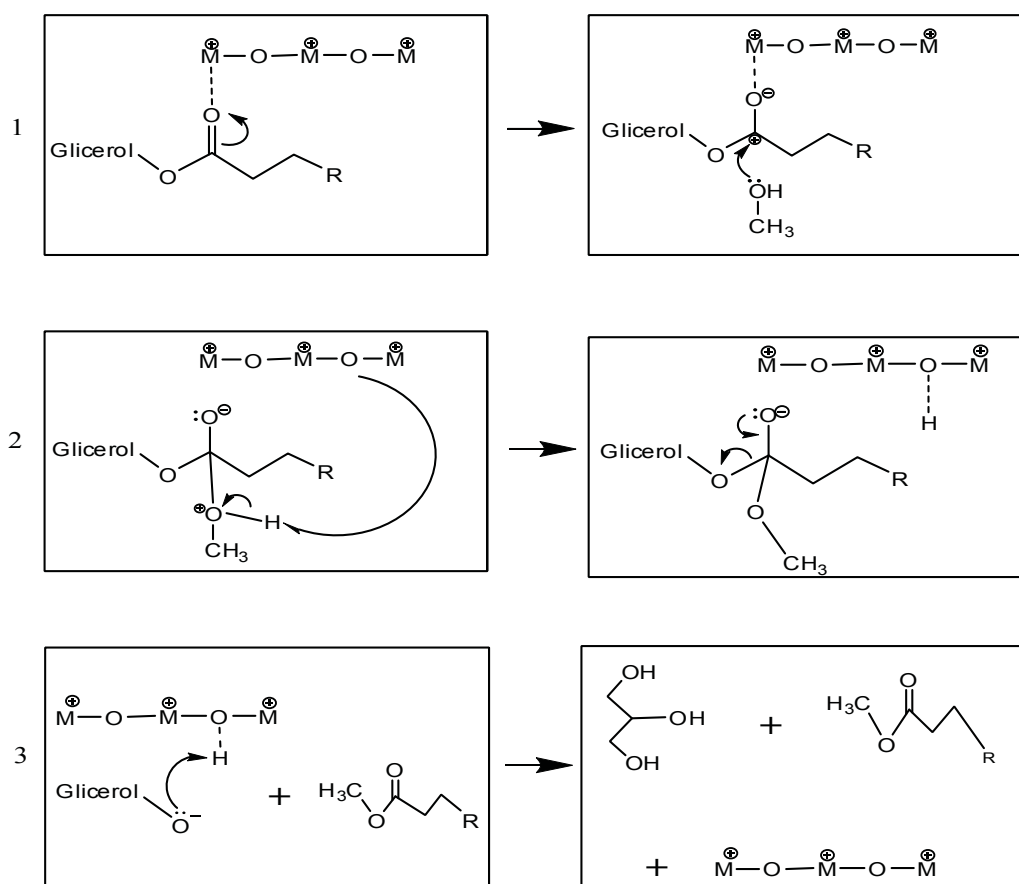
Fonte: Di Serio *et al.*, (2008).

Após a formação do complexo de Lewis (estágio 1), a adição nucleofílica do álcool (estágio 2), e a formação do novo éster (estágio 3), o novo éster formado desorve do sítio de

Lewis (estágio 4) e o ciclo é repetido. Se a força de acidez dos sítios for alta demais, a dessorção dos produtos não é favorecida (DI SERIO *et al.*, 2008).

O mecanismo ER baseado nos sítios ácidos de Lewis é mostrado na Figura 7 (DI SERIO *et al.*, 2008). O mecanismo tem três etapas principais: a primeira é a fisicosorção e a químiosorção dos triglicerídeos nos sítios do catalisador. O átomo de oxigênio com dupla ligação do glicerídeo interage com os sítios do catalisador devido a propriedades eletrofílicas. A associação intermediária cria um carbono eletrofílico no grupo carbonila do triglicerídeo. O segundo passo é o ataque ao carbono eletrofílico pelo álcool, o que cria um intermediário tetraédrico. A etapa final é a clivagem do éster de ácido graxo e o diglicerídeo seguidamente desorvido do sítio do catalisador. Ácidos de Lewis mais fortes não favorecem dessorção facilmente, o que faz a reação mais lenta. O processo é repetido para cada éster de ácido graxo produzido (ENDALEW *et al.*, 2011b).

Figura 7 - Mecanismo Eley-Rideal (ER) de catalisador sólido ácido de Lewis.



Fonte: Di Serio *et al.*, (2008).

Como os catalisadores sólidos ácidos, os catalisadores sólidos básicos podem ser bases do tipo Brønsted ou Lewis. O mecanismo de ambas as bases de Brønsted e Lewis foram reportadas para a reação de transesterificação (DI SERIO *et al.*, 2008). O mecanismo é baseado no mecanismo ER onde o álcool é adsorvido no sítio do catalisador e o íon alcóxido na superfície ataca o carbono positivamente polarizado no glicerídeo que está na fase líquida, de acordo com a Figura 8, abaixo.

Figura 8 - Formação do íon alcóxido na superfície do catalisador heterogêneo alcalino.



Fonte: Di Serio *et al.*, (2008).

Um bom exemplo para ilustrar uma reação catalisada por uma base de Brønsted é a transesterificação utilizando SrO. No mecanismo proposto por Semwal *et al.*, (2011), a principal etapa é a formação do complexo SrO com metanol.

Figura 9 – Complexação de SrO como catalisador.



Fonte: Adaptado de Semwal *et al.*, (2011).

### 2.2.3. Desenvolvimento de materiais utilizados na catálise heterogênea

Devido ao fácil ajuste de composição de perovskita numa larga faixa, estes materiais podem ser investigados de uma forma sistemática e uma correlação pode ser feita entre sua performance e estrutura. Esta característica única faz as perovskitas um sistema ideal para ambos os estudos físico e químico de estado sólido, assim como um útil material catalítico e eletrônico, ou seja, materiais catalíticos demandam uma combinação de vantagens para alcançar máxima atividade e estabilidade, assim como alta área superficial, reatividade redox, seletividade de produto e uma rede estável. Algumas perovskitas, tais como as de cobalto e manganita, exibiram atividade competitiva para oxidação de CO e redução de NO comparado com outros catalisadores de metais nobres (VOORHOEVE *et al.*, 1975).

Entretanto, devido ao seu envenenamento por SO<sub>2</sub>, baixa área superficial e fraca força mecânica, a maioria das perovskitas não são aptas a competir com sucesso em muitas aplicações catalíticas (GALLAGHER *et al.*, 1975). No sentido de superar estes problemas, o desenvolvimento de perovskitas bem dispersas num suporte tem sido uma estratégia atraente para otimizar a sua performance, embora não melhore questões ligadas ao envenenamento.

A síntese de novos materiais tipo perovskitas tem sido de interesse corrente e desafio dos pesquisadores da área de novos materiais. Na década passada, a arquitetura molecular e o controle micro-estrutural avançaram usando precursores moleculares e tratamento a baixas temperaturas. Além disso, a combinação de perovskitas com outros materiais tem provado ser uma eficiente abordagem para melhorar as propriedades desejadas e desenvolver novas aplicações. Baseado nesses novos entendimentos e desenvolvimentos, diversas direções promissoras emergiram para estudos futuros, tais como sensores de oxigênio, decomposição de NO e catalisadores controladores de emissão. Indubitavelmente, novos métodos de síntese



química e processamento têm sempre um papel muito importante no desenvolvimento de materiais para fins diversos (TEJUCA e FIERRO, 1993).

Os óxidos tipo perovskitas têm a fórmula geral  $ABO_3$ , sendo A um cátion de raio iônico grande tal como os metais alcalinos, os alcalinos terrosos e as terras raras; B um cátion de raio iônico menor, tal como um metal de transição. As perovskitas mais comuns são aquelas em que A é um cátion de um elemento terra rara com estado de oxidação +3 e B um metal de transição no mesmo estado de valência. Esses materiais possuem uma estrutura bem definida, sendo a perovskita ideal do tipo cúbico (SILVA, 2004). Entretanto, essas estruturas aparecem frequentemente distorcidas, principalmente para as simetrias ortorrômbicas e romboédricas (TEJUCA e FIERRO, 1993). É possível realizar substituições parciais dos cátions A e B sem alterar a estrutura fundamental da perovskita (TEJUCA *et al.*, 1989). O efeito da substituição parcial dos cátions A, geralmente um metal terra rara, com elementos que apresentam estados de valência diferente de +3, tem sido frequentemente estudado (INABA *et al.*, 2001; ISUPOVA *et al.*, 2001), enquanto o efeito da substituição de cátions do tipo B, e sua aplicação na combustão catalítica tem despertado menos o interesse dos pesquisadores (ROJAS *et al.*, 1990).

O interesse inicial pelo estudo desses materiais foi motivado por suas propriedades ótica, elétrica e magnética. Comercialmente, as perovskitas de elementos terras raras têm sido muito aplicadas na fabricação de eletrodos (FURUSAKI *et al.*, 1995). Na catálise, vários trabalhos na área ambiental têm demonstrado a versatilidade das perovskitas contendo Co e Mn como metais de transição. Assim, as perovskitas tem sido aplicadas na redução seletiva de óxido nítrico com propeno (HANSEN *et al.*, 2001), na oxidação de CO e hidrocarbonetos (SUP SONG *et al.*, 2001; CIMINO *et al.*, 2002), na redução de NO com CO (FORNI *et al.*, 1997) ou hidrogênio (FERRI *et al.*, 1998) para produzir  $CO_2$  e  $N_2$ . Outras aplicações, tais como combustão do metano (SARACCO *et al.*, 1999; NGUYEN *et al.*, 2002), acoplamento oxidativo de alcanos (BUYEVSKAYA *et al.*, 1994), hidrogenação e hidrogenólise de hidrocarbonetos e oxidação da amônia, evidenciam a importância dos óxidos do tipo perovskitas (SILVA, 2004).

Perovskitas provaram ser materiais promissores para catálise em processos associados com emissão de gases veiculares, eletrodos para células combustíveis de óxido sólido (ALCOCK *et al.*, 1992), sensores de gases de exaustão em automóveis (VOORHOEVE *et al.*, 1972), membranas para processos de separação e como catalisadores (KAKIHANA *et al.*, 1999).

No trabalho de De Ligny e Richet, (1996) dados de  $\text{CaTiO}_3$  foram complementados com novas medidas de titanato ( $\text{SrTiO}_3$ ) e zirconato ( $\text{SrZrO}_3$ ) de estrôncio para investigar a influência da estrutura e a substituição dos cátions Ca/Sr e Ti/Zr nas propriedades termodinâmicas das perovskitas a altas temperaturas.

Cavalcante *et al.*, (2007) relataram a síntese de pós de SZO pelo método dos precursores poliméricos. SZO foi inicialmente obtido pela reação convencional de estado sólido entre  $\text{SrCO}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  calcinados a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  por 48 horas, com moagem intermitente. O SZO em pó obtido por este método apresenta diversos problemas como não homogeneidade, contaminação por impurezas e pós grosseiros com tamanho e distribuição de partículas não uniformes. Para minimizar tais tipos de problemas, métodos químicos líquidos tais como sol-gel (LIU e TSENG, 2007), co-precipitação e hidrotérmico (LENCKA *et al.*, 1997) tem sido empregados para sintetizar pós de SZO com estequiometria e propriedades físico-químicas desejadas. Entretanto, alguns problemas ainda persistem nesse método, tais como distribuição composicional não homogênea (BRINKER e SCHERER, 1990), dificuldade no controle do grau de hidrólise (PULLAR *et al.*, 1998) e o uso de soluções alcalinas altamente concentradas no tratamento hidrotérmico, que pode levar a formação de fases impuras como  $\text{SrCO}_3$  (LÓPEZ *et al.*, 1999).

De acordo com Potdar *et al.*, (2000), SZO pode ser obtido por pirólise de um precursor oxalato de estrôncio ziconil, como segue: (a) desidratação, (b) decomposição e (c) decomposição de carbonato a zirconato de estrôncio. O dióxido de carbono é encontrado preso no sólido durante a decomposição dos oxalatos (REDDY e MEHROTRA, 1979) tratados com aquecimento em ar, à temperatura em torno de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . A formação do precursor zirconil oxalato de estrôncio é dificultada em condições de equilíbrio heterogêneo (BILINSKI *et al.*, 1971). Alguns outros métodos têm também sido aplicados para otimizar a rota do precursor oxalato pela adição de alguns outros solventes externos (CAVALCANTE *et al.*, 2007).

O preparo de perovskitas usando reagentes moídos é descrito em diversos trabalhos (ZHANG *et al.*, 2010), assim como o preparo de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SrO}$ , e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em moinho de três bolas de aço temperadas. A moagem de alta energia foi feita usando um moinho normalmente a uma velocidade de agitação de 1100 rpm por aproximadamente 20 horas para garantir uma boa cristalização da fase perovskita.

### 2.2.3.1. Rotas de síntese de materiais

Métodos químicos, tais como reação de estado sólido, sol-gel, decomposição de precursores precipitados, gel polimérico ou citrato amorfo (KAKIHANA, 1996; SADAOKA *et al.*, 1997; SOUZA e KILNER, 1998; KAKIHANA *et al.*, 1999; O'CONNELL *et al.*, 1999; KLEVELAND *et al.*, 2000; TRAVERSA *et al.*, 2000), têm sido aplicados para a síntese de diversos sistemas  $ABO_3$ , tipo perovskitas. Cada um desses métodos tem suas peculiaridades no que diz respeito às características físico-químicas do material sintetizado, pois o mecanismo de complexação dos íons direciona o crescimento das estruturas cristalinas de forma diferente em cada um deles. Isso leva à formação de cristalitos com fases cristalográficas e tamanhos diferenciados, o que naturalmente resulta num comportamento catalítico diverso.

Na síntese de nanopartículas, por exemplo, vários fatores podem ser afetados, dadas as condições de síntese. Por exemplo, as taxas de produção podem ser significantes se for utilizado um precursor com alta volatilidade. Então, substâncias químicas como cloreto de um metal ou combinações organometálicas são frequentemente usadas. Exemplo disso é o titânio, que é produzido em escala industrial a partir do  $TiCl_4$ . Todavia, usando o cloreto do metal ou composto organometálico, existirá um possível risco de contaminação no produto final. A partir do vapor químico, poderão ser formadas incrustações nas paredes do sistema que diminuirá o rendimento de produção das partículas (GURAV *et al.*, 1993).

Por outro lado, a rota química permite a produção de partículas compostas. Também é possível modificar as estruturas no interior das partículas a serem produzidas, visto que, estas dependem apenas da ordem de mistura dos reagentes (LEE *et al.*, 2002). O precursor pode afetar as propriedades do produto final devido às diferenças existentes nas espécies químicas envolvidas (YOON *et al.*, 2003).

Dada a ciência da grande importância da escolha de tipo de rota adequada para obter um material, é imprescindível que se faça um estudo de cada caso para o material que se objetiva sintetizar. Nesse contexto, será apresentada nos subtópicos seguintes, uma breve compilação de informações a respeito das rotas mais empregadas para síntese de óxidos: I) Reações de estado sólido; II) Precipitação; III) Sol-gel; IV) Combustão e V) Citrato amorfo.

#### I) Reações de estado-sólido

O método de reação de estado sólido tem algumas desvantagens, como uma alta temperatura de reação, larga faixa de tamanho de partícula e limitado grau de homogeneidade química no material final (POPA *et al.*, 2002).

Pós de diferentes sólidos inorgânicos podem ser preparados usando o método de reações de estado sólido. Uma reação de estado sólido é uma reação entre sólidos, isto é, ambos os materiais reagentes de partida e o produto estão no estado sólido. Este é um método bem conhecido e estabelecido para preparação de pós inorgânicos onde óxidos, carbonatos, nitratos e outros compostos orgânicos são misturados, seguindo as proporções de estequiometria. Em seguida, os pós são, em geral, completamente moídos, e finalmente termicamente tratados para obter o produto desejado. Nestes casos, manter a mistura no estado sólido durante toda transformação permite bom controle de composição, permitindo homogeneidade a nível atômico e um alto grau de dispersão do pó obtido (ROQUE-MALHERBE, 2009).

A síntese de perovskita através de reações de estado sólido é um bom exemplo do emprego desse método (NIETO *et al.*, 2007). Para realizar esse processo, óxidos e carbonatos dos elementos A e B, correspondendo a fórmula da perovskita  $ABO_3$ , são misturados na razão molar desejada, para obter a composição do produto final. Em seguida são moídos em acetona ou isopropanol (NIETO *et al.*, 2007). O produto obtido é seco a 100 °C e então, calcinado em ar a 600 °C, por 4 a 8 horas usando taxas de aquecimento e resfriamento de 2 °C/min. O material calcinado foi moído e peneirado. A segunda etapa de calcinação ocorreu entre 1300 e 1600 °C, por volta de 5 a 15 horas, numa taxa de aquecimento e/ou resfriamento de 2° C/min, para garantir a formação de uma única fase do material tipo perovskita. Finalmente, este material é calcinado, moído e peneirado.

Liu *et al.*, (2007) sintetizou óxido metálico de SrO para a transesterificação de óleo de soja através da calcinação do  $SrCO_3$  a 1200 °C por 5 h. Neste caso, houve a eliminação de  $CO_2$ . O material obtido por Liu *et al.*, (2007) apresentou forte basicidade,  $H_- = 26.5$ , e área superficial (BET) da ordem de 1.05 m<sup>2</sup>/g. A conversão obtida foi de 95% em massa de ésteres, a 65 °C, usando 3% em massa de catalisador e uma razão molar de 12:1 de metanol:óleo, num tempo reacional de 30 minutos.

Alguns trabalhos apresentam o preparo de soluções sólidas de  $CeO_2$ - $ZrO_2$  com conteúdo molar de  $CeO_2$  na faixa de 10 a 90% de pureza através da calcinação de uma mistura de óxidos ( $CeO_2$ ;  $ZrO_2$ ) a 1600 °C por 1 hora, e que foi resfriada a temperatura ambiente numa taxa de 10°C/min (FORNASIERO *et al.*, 1995).

## II) Co-precipitação

A precipitação é uma técnica que permite obter uma fase sólida a partir de uma fase líquida, desde que duas condições sejam satisfeitas:

- Termodinâmica, se o produto de solubilidade é atingido;
- Cinética, se o estado de sobressaturação é atingido, para que a velocidade de precipitação seja elevada.

Os precipitados podem ser cristalinos ou amorfos e a sua formação se dá em 2 fases:

- Nucleação
- Crescimento e/ou agregação das partículas.

A velocidade de nucleação ( $V_n$ ) depende do estado de sobressaturação, crescendo rapidamente a partir da sobressaturação  $S_s^*$  (sobressaturação crítica).

O crescimento dos germes é um processo físico-químico que tem lugar na interface sólido-solução (Figura 10) e cuja cinética é controlada pela transferência de massa do soluto, através da camada limite de espessura “e” que rodeia cada germe (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

A velocidade de crescimento ( $V_c$ ) é dada pela expressão:

$$V_c = DS_G \times [(C_\infty - C_s)/e] . \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

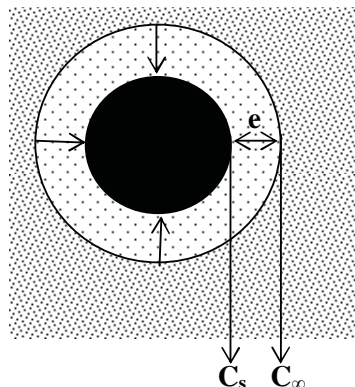
D – coeficiente de difusão do soluto;

$S_G$  – área superficial do germe;

$C_\infty$  - concentração do soluto em meio líquido;

$C_s$  – concentração do soluto na vizinhança imediata da superfície do germe.

Figura 10 - Representação esquemática de um germe de crescimento



Fonte: Figueiredo e Ribeiro (1989).

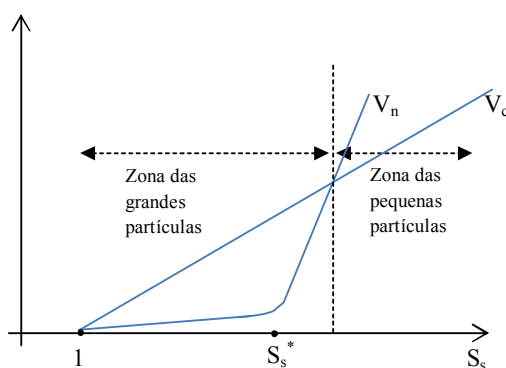
Na Figura 11 tem-se a representação das velocidades de nucleação e de crescimento em função da sobressaturação. Nesta figura pode-se verificar que ambas as velocidades dependem da sobressaturação, sendo a menor influência verificada para a velocidade de crescimento. Pode-se também concluir que quando  $V_c \gg V_n$ , se favorece a formação de grandes partículas, mas em pequena quantidade, ocorrendo o fenômeno inverso quando  $V_n \gg V_c$  (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989). O aumento da agitação do meio aquoso favorece a formação de partículas pequenas, pois devido a agitação, a concentração  $C_s$  aumenta, tornando  $V_n > V_c$ . Quanto à temperatura, observa-se um efeito contrário, pois a elevação da temperatura favorece, no geral, a formação de partículas grandes, pois diminui a sobressaturação do meio e, por consequência, a velocidade de nucleação decresce mais rapidamente (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

Durante o crescimento das partículas pode ocorrer sua agregação, ficando as partículas como que soldadas umas às outras. Um exemplo importante é o da formação de géis que se processa em duas fases:

- Formação de solução coloidal que é um sistema termodinamicamente instável com grande valor de energia livre, mas cineticamente favorável, pois a evolução no sentido da agregação das partículas é bloqueada pela grande afinidade das partículas para o líquido e também pela repulsão eletrostática das partículas;
- A agregação das partículas, por adição de um agente flocculante que modifica a força iônica do meio, conseguindo-se que a energia cinéticas das moléculas

vença a sua repulsão eletrostática. A agregação pode dar-se por gelificação, coagulação ou floculação.

Figura 11 – Evolução da velocidade de nucleação ( $V_n$ ) e velocidade de crescimento ( $V_c$ ) em função da sobressaturação ( $S_s$ ).



Fonte: Figueiredo e Ribeiro, (1989)

A gelificação é um processo cineticamente lento, conduzindo a um precipitado chamado hidrogel em que cada partícula está ligada a duas ou três partículas no máximo. A coagulação e a floculação são processos cineticamente rápidos, originando precipitados com um número elevado de ligações entre as partículas. No caso da floculação, essas ligações são asseguradas por pontes de agentes floculantes (por exemplo, ácidos minerais). O mecanismo da precipitação ocorre em três etapas: dissolução de uma parte do sólido pela solução, transferência das espécies dissolvidas e precipitação de uma substância diferente da inicial (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

Uma operação que pode ser muito importante é a calcinação do precipitado, que influencia as propriedades texturais como a área específica, volume poroso, distribuição porosa e, indiretamente, a atividade, seletividade e estabilidade do catalisador. Esta operação se processa a temperaturas elevadas, e o seu objetivo é gerar porosidade e dar resistência mecânica ao catalisador (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

Os trabalhos de Rossignol *et al.*, (1999) e Traversa *et al.*, (2000), descritos brevemente a seguir, exemplificam aplicações da técnica de precipitação na síntese de materiais tipo perovskitas utilizando diferentes metais componentes e tratamento térmico:

- Perovskitas à base de cério e zircônio utilizando dois precursores de zircônio foram preparadas usando:  $ZrX_2 \cdot 8H_2O$ ,  $X = NO_3^-$  ou  $Cl^-$ . Uma solução sólida

de zirconia-cerio e obtida por coprecipitação de uma mistura de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (20 mL em água destilada) com  $\text{ZrX}_2$  (20 mL em água destilada) precipitados com a adição de 12 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (14,7 M). O precipitado hidratado foi filtrado, redisperso em 100 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,25 M) para  $\text{X}=\text{NO}_3^-$  ou em 100 mL de acetona para  $\text{X}=\text{Cl}^-$  e filtrado novamente. No caso de  $\text{X}=\text{Cl}^-$  o precipitado foi lavado até não se detectar mais íons cloreto no filtrado (teste com  $\text{AgNO}_3$ ) (ROSSIGNOL *et al.*, 1999).

- Complexo heteronuclear,  $\text{La}_x\text{Sm}_{1-x}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x$  5 0, 0,2, 0,4, 0,5, 0,6, 0,8, e 1), foi sintetizado a temperatura ambiente pela mistura de soluções de quantidade apropriadas de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , e  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . As misturas foram agitadas por 30 minutos a temperatura ambiente. O precipitado obtido foi então coletado e filtrado a pressão reduzida, lavado com água, etanol, e dietil éter, e seco a 50 °C. Análises de absorção atômica mostraram que o teor de potássio no complexo purificado foi menor que 0,05% em massa. Os complexos foram calcinados a taxa de 5 °C/min em ar até a temperatura programada na faixa de 700-1000 °C em intervalos de 100 °C e mantidos por 60 minutos para obter a ortoferrita trimetálica na série  $\text{La}_x\text{Sm}_{1-x}\text{FeO}_3$  (TRAVERSA *et al.*, 2000).

### III) Sol-gel

A metodologia sol-gel é um procedimento básico para sintetizar diferentes materiais. O processo sol-gel, em essência, significa a síntese de um composto sólido através de uma reação química em solução a baixa temperatura (BRINKER e SCHERER, 1990). Dependendo dos diferentes precursores utilizados, o processo sol-gel pode ser fundamentalmente dividido em diferentes tipos, tais como o método Pechini; rota sol-gel baseada na hidrólise-condensação de alcóxido metálico e a rota de gelificação baseada na concentração de solução aquosa envolvendo metais quelados, comumente chamada rota “gel quelado” (LIN; ZHANG; LIN, 2007).

As metodologias sol-gel são frequentemente aplicadas uma vez que apresentam alguns benefícios tais como melhor controle da estequiometria e pureza, maior flexibilidade para o desenvolvimento de filmes finos, a possibilidade de obter novas composições e finalmente, uma melhor capacidade de controlar o tamanho de partícula de materiais sólidos (TEJUCA e FIERRO, 1993). Assim, na síntese de materiais óxidos multicomponentes, incluindo mais de um íon metálico, a rota Pechini e a Gelificação são mais frequentemente



utilizadas como alternativas a rota sol-gel baseada no alcóxido metálico (LIN; ZHANG; LIN, 2007).

O método Pechini é um método de solução química assim nomeado pelo seu inventor Maggio Pechini, em 1967. Pechini desenvolveu um processo sol-gel modificado para metais que não eram adequados para as reações sol-gel convencionais devido seu equilíbrio desfavorável de hidrólise. Este método inclui um processo combinado de formação do complexo metálico e a polimerização *in situ* de compostos orgânicos. O benefício do método Pechini é baseado na eliminação de pré-requisitos de que os metais envolvidos formem complexos hidroxilados adequados. Desta forma, agentes quelantes podem ser empregados no desenvolvimento de complexos estáveis com a diversidade de metais numa larga faixa de pH; permitindo assim a síntese de óxidos de considerável complexidade (LIN *et al.*, 2007).

Para realizar uma síntese pela rota Pechini, normalmente, um ácido R-hidroxicarboxílico, como ácido cítrico, é usado para formar um complexo metálico estável; então, sua poliesterificação com um álcool polihidroxilado como o etilenoglicol (EG) ou o polietilenoglicol forma uma resina polimérica. O poliálcool, como o EG, é adicionado para criar conexões entre os quelados pela reação de poliesterificação, resultando em uma gelificação da mistura reacional (CUSHING *et al.*, 2004). A imobilização do complexo metálico nesta rede polimérica orgânica reduz a segregação de íons metálicos particulares, garantindo homogeneidade composicional. No processo de secagem, o gel é aquecido para iniciar a pirólise das espécies orgânicas, resultando em um aglomerado de partículas de óxido de dimensão submicrom, isto é, a calcinação da resina polimérica a temperatura moderada (500 a 1000 °C) gerando uma fase pura de óxidos metálicos multicomponentes (LIN *et al.*, 2007).

Para melhor compreensão da rota Pechini, a síntese de material tipo perovskita pode ser um bom exemplo. Cavalcante *et al.*, (2007) sintetizou zirconato de estrôncio ( $\text{SrZrO}_3$ ) utilizando a convencional síntese com etileno glicol e ácido cítrico calcinando o material final a diferentes temperaturas para observar propriedades luminescentes. Numa síntese tipo Pechini modificada, os precursores (nitratos são bons sais de metais frequentemente empregados) são dissolvidos em água, juntamente com ácido etilendiaminotetracético (EDTA) e EG que servem como agentes de polimerização e complexação. Após isso, a evaporação de água e EG ocorrem durante o aquecimento e finalmente, o produto é calcinado a 1300 °C por 10 horas.

#### IV) Combustão

Síntese por Combustão (SC) ou síntese de auto-propagação a alta temperatura (*Self propagating High temperature Synthesis* – SHS) é um processo no qual ocorre uma reação exotérmica entre os precursores. A reação exotérmica ocorre entre nitratos de metais e combustíveis carbonáceos de uma maneira fácil e autossustentável. Uma característica determinante desse processo é que o calor necessário para conduzir a reação é fornecido pela própria reação e não de uma fonte externa. Por exemplo, uma reação redox ocorre entre os produtos das decomposição de  $\text{Al}(\text{NO}_2)_3$  (oxidante) e carbohidrazidas (combustível) durante a combustão para formar  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Numa reação típica, a mistura de precursores decompõe, desidrata e rompe em chamas (que alcançam  $> 1800\text{ }^\circ\text{C}$ ) em menos de 5 minutos. Outra característica desejável associada a técnica é que a síntese de pós são mais homogêneas, tendo maior área superficial, menos impurezas e menos trabalho intensivo que pós preparados por métodos tradicionais de estado sólido (KINGSLEY e PEDERSON, 1993).

O combustível também serve como complexante para limitar a precipitação individual de componentes dos precursores antes da ignição (CHICK *et al.*, 1990; PEDERSON *et al.*, 1991). As reações são autocatalíticas e processam-se completamente uma vez iniciadas e o produto desejado é finalmente formado sem energia adicional na etapa de pré-calcinação. De outra forma, pode-se facilmente prever que as características da matéria prima, tamanho e forma da partícula, diluente e fonte de metais, não devem ter influencia na morfologia e pureza do produto final (ISHIKAWA *et al.*, 2008).

O SC é um método de custo relativamente baixo para produção de vários materiais. Recentemente, importantes avanços ocorreram neste campo, especialmente para o desenvolvimento de novos catalisadores com melhores propriedades que aquelas de materiais similares obtidos por outros métodos mais convencionais. A vasta gama de pesquisas feitas nos últimos anos enfatizaram a capacidade de SC para o melhoramento de materiais, economia de energia e proteção ambiental (ARUNA e MUKASYAN, 2008).

Assim, os resultados da SC de nanomateriais são discutidos usando o processo de classificação que é baseado na natureza física do meio reacional:

- SC convencional de materiais em nanoescala, ou seja, reagentes iniciais estão no estado sólido (Combustão de fase condensada).
- Síntese de combustão de solução (SCS) de pós de dimensões nanométricas, isto é, meio reacional é solução aquosa.
- Síntese de nanopartículas em chama, ou seja, combustão em fase gasosa.

A última abordagem tem um longo histórico e foi recentemente revisada por P. Roth (ROTH, 2007). Deve-se notar que as características específicas da síntese com fase gasosa é a habilidade de produzir finas partículas não aglomeradas (SUN *et al.*, 2002). Entretanto, a lista de materiais produzidos por este método é relativamente curta e com baixa aplicabilidade, além de agregar altos custos ao produto final (ARUNA e MUKASYAN, 2008).

Recentemente, novos métodos químicos úmidos têm sido desenvolvidos utilizando reações redox para produzir finos pós de óxidos tanto homogêneos como cristalinos (KINGSLEY e PATIL, 1988; CHICK *et al.*, 1990; KINGSLEY *et al.*, 1990a; KINGSLEY *et al.*, 1990b; VARMA *et al.*, 1990; PEDERSON *et al.*, 1991). Tais métodos preparativos são conhecidos coletivamente como síntese de combustão.

#### V) Citrato amorfo

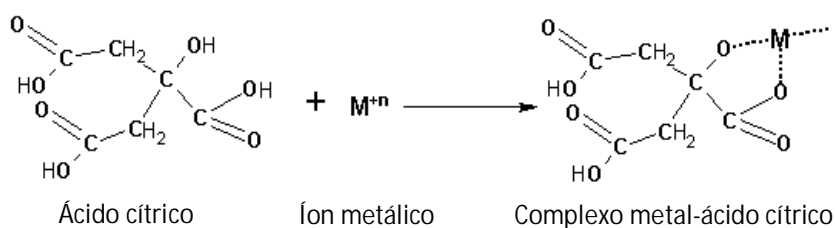
O processo citrato amorfo é um método no qual a homogeneidade de uma solução aquosa de sais é preservada no gel e no produto final oferecendo significantes vantagens, sobretudo, na produção de óxidos substituídos de alta homogeneidade (BAYTHOUN e SALE, 1982).

Os métodos convencionais de preparação de materiais tipo perovskitas usualmente confiam na sinterização repetida e moagem das misturas de óxidos ou misturas de óxidos/carbonatos. Usando tais técnicas, o tempo necessário para obter homogeneidade aceitável pode ser muito extenso. A rota citrato amorfo foi inicialmente apresentada por Delmon e colaboradores no final dos anos 60 como a mais adequada para síntese de perovskitas (COURTY *et al.*, 1973). Viparelli *et al.*, (2006) sintetizou perovskitas pela rota citrato obtendo características como: i) óxidos mistos numa larga faixa de composição; ii) bom controle estequiométrico; iii) uma excelente interdispersão dos elementos no produto final; iv) materiais com tamanho de grão muito pequeno.

Os nitratos, por causa de suas boas solubilidades, sempre foram utilizados como sais de partida nas aplicações originais do método citrato. Todavia, os nitratos podem apresentar alguns problemas durante a concentração, etapas de secagem e calcinação, devido à liberação de óxidos nítricos. Estes óxidos são tóxicos e corrosivos e podem levar a uma súbita decomposição das substâncias orgânicas, causando perigo de incêndio e explosão (VIPARELLI *et al.*, 2006). Algumas alterações feitas nas condições da rota citrato para contornar os problemas acima mencionados foram: o uso de sais que não nitratos, a decomposição feita sob condições mais suaves, envolvendo um leve fluxo de gás oxigênio (1,5% v/v O<sub>2</sub>), e temperaturas mais baixas (350 °C). Isto permite preservar as vantagens do

método úmido, mas usando reagentes menos perigosos, e, ainda assim, alcançando um razoável controle de temperatura (VIPARELLI *et al.*, 2006). Surpreendentemente, a dissolução dos precursores, devido à formação de complexos com ácido cítrico (Figura 12)(CAFFARENA *et al.*, 2008), é algumas vezes favorecida por soluções mais concentradas e menor temperatura. O excesso de ácido cítrico pode, as vezes, ser necessário.

Figura 12 - Formação de complexos de metal com ácido cítrico



Fonte: Caffarena *et al.*, (2008).

Usando termogravimetria, DRX e espectroscopia no infravermelho, descobriu-se que os precursores sofrem diversas etapas de decomposição antes da estrutura perovskita ser obtida. Estas etapas correspondem à quebra do complexo citrato e a eliminação de íons  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ . A estrutura de perovskita foi detectada por IV, mas não por DRX, indicando que a perovskita ainda estava faltando a cristalinidade estendida. Neste caso, quando a temperatura foi aumentada para 550 ou 600 °C, as difrações devidas a perovskita foram então observadas. Uma vez que a temperatura de calcinação dos precursores citrato, na faixa de 200 a 250 °C, foi menor que da preparação do acetato para a mesma composição, a área da superfície resultante de ambas as preparações foram medidas no sentido de compará-las entre si. Devido à menor temperatura de calcinação, a preparação com citrato tem um aumento da área superficial pelo fator de 3 e 7. Foi proposto que o complexo citrato no estágio de precursor localiza os íons metálicos mais eficientemente, o que resulta em uma dispersão mais homogênea requerendo uma menor temperatura de calcinação (TEJUCA e FIERRO, 1993).

Aparentemente vários íons metálicos quelados pelo ácido cítrico podem estar uniformemente distribuídos no citrato amorfo como material gel. Então, a razão estequiométrica e homogeneidade da solução seriam preservadas, durante as etapas subsequentes. A pureza do produto final foi examinada pela combinação de raios X, Raman e outras técnicas (SATO *et al.*, 2002).

Deste modo, diversos tipos de perovskitas foram sintetizadas através do método do complexo de metal amorfo (CA):

- a) Amostras policristalinas de  $(\text{Ca}_x\text{La}_{1,00-x})(\text{Ba}_{1,75x}\text{La}_{0,25+x})\text{Cu}_3\text{O}_z$  numa faixa de 0.0 a 1.0 (KAKIHANA *et al.*, 1999);
- b) Super-condutores contendo ítrio, bário, cálcio e prata (YBCO, YBCO/Ag) ou bário, estrôncio, cobre e cálcio (BSCCO) (MARIANI e VILLA, 1994; GUIDI *et al.*, 1997);
- c) Perovskitas com propriedades PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) tais como  $\text{BaTiO}_3/\text{La}$  (VIPARELLI *et al.*, 2006);
- d) Perovskitas  $\text{BaZrO}_3$  nas quais o zircônio pode ser parcialmente substituído por diversos metais (Rh, Pd, Cu, Mn, Fe, Ni), e o bário pode ser parcialmente substituído por La e/ou K (VIPARELLI *et al.*, 2006).
- e) Perovskitas  $\text{GdFeO}_3$ , utilizando sais de Gd ( $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ ) e Fe ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) em  $\text{HNO}_3$  e com adição de ácido cítrico (BEEK *et al.*, 1995).

Endalew *et al.*, (2011) versam de maneira objetiva sobre as vantagens e potencialidades do uso de óxidos de metais alcalinos dopados como catalisadores para transesterificação. Uma compilação de Endalew *et al.* (2011) cita alguns exemplos desses tipos de catalisadores sólidos básicos como  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Li-CaO}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Li-BaO}$ ,  $\text{Na-Li-La}_2\text{O}_3$ , entre outros, que apresentaram conversão final da reação de transesterificação na faixa de 60 a 100% em ésteres. Eles apresentaram-se tolerantes a acidez orgânica e a água, sobretudo, quando comparados com óxidos puros. Entretanto a lixiviação dos sítios catalíticos ativos persistiu como o principal problema nesse tipo de catalisador. Uma associação de óxidos de metais alcalinos/terrosos com metais de transição ou terras raras tem mostrado promissora atividade na transesterificação de óleos vegetais. Catalisadores de óxidos metálicos anfóteros podem ser preparados pela combinação de óxidos básicos com óxidos ácidos de Lewis. Isto pode levar à prevalência dos sítios básicos e ácidos em um catalisador simples para reações simultâneas de esterificação e transesterificação. A principal desvantagem destes catalisadores de óxidos de metais de transição em relação aos óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos são as condições enérgicas de reação. Embora esses catalisadores apresentem melhor morfologia, a atividade no sentido da esterificação e da transesterificação dependem altamente da força básica ou ácida dos sítios catalíticos e das condições reacionais (ENDALEW *et al.*, 2011).

### 3 EXPERIMENTAL

Nesse capítulo serão apresentados os métodos e as condições nas quais foram realizadas as sínteses e caracterizações dos catalisadores estudados:

- Síntese de catalisador – materiais e métodos;
- Testes reacionais – condições reacionais e métodos de análise de conversão;
- Planejamento experimental para otimização das condições reacionais da transesterificação;
- Caracterização dos catalisadores.
  - Difractometria de raios X - DRX;
  - Termogravimetria - TG;
  - Plasma Indutivamente Acoplado - ICP;
  - Espectroscopia vibracional de infravermelho - IV;
  - Adsorção de nitrogênio;
  - Microscopia eletrônica de varredura - MEV.

### 3.1. Síntese do catalisador por rota citrato não basificada (SZCRA) e basificada (SZCRB)

Os catalisadores, SZCRA e SZCRB, foram obtidos, na fase inicial da pesquisa, a partir de solução 0,1 mol/L dos sais de estrôncio e zircônio, ficando em repouso por 12 horas em estufa a 100 °C (envelhecimento) e calcinado a 1000 °C por até 12 horas.

- Concentração das soluções estoque
- Envelhecimento do complexo citrato
- Temperatura de calcinação do *puf*
- Tempo de calcinação do *puf*

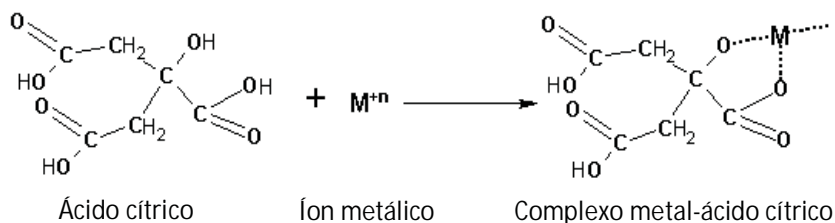
Estes parâmetros foram otimizados em função da atividade catalítica quantificada com base no teor de éster do biodiesel obtido na síntese na qual se empregou o catalisador.

Além desses ajustes, foi realizado o estudo da influência do pH de síntese dos catalisadores na sua atividade catalítica. Duas variações a esse respeito foram feitas: a primeira foi feita sem controle de pH e a outra com pH controlado através da adição de reagentes, como se segue no tópico seguinte.

#### 3.1.1. Materiais e métodos utilizados para síntese de SZCRA (pH < 2) e SZCRB (pH ≈ 7)

Seguem-se os materiais e métodos adotados na síntese dos materiais catalíticos objeto deste estudo, seguindo mecanismo básico de complexação de íons metálicos com ácido cítrico (rota citrato amorfo), como apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Formação de complexos de metal com ácido cítrico



Fonte: Caffarena *et al.*, (2008).

a) Zirconato de Estrôncio - Citrato Rota Basificada (SZ-CRB)

Soluções de oxinitrato de zircônio e nitrato de estrôncio 0,5 mol/L foram usadas como soluções precursoras. Ácido cítrico (AC) em solução 1,5 mol/L e hidróxido de amônio concentrado foram utilizados sem tratamento adicional ao do fornecedor (Sigma-aldrich).

As amostras SZ-CRB foram preparadas sob pH controlado de acordo com procedimento descrito abaixo:

Ambas soluções dos sais de zircônio e estrôncio, no volume de 50 mL cada uma, foram adicionadas a um frasco reator. Sob lenta agitação um volume de 100 mL de ácido cítrico foi adicionado para alcançar a estequiometria desejada de 1:3 metal:ácido. A mistura foi então deixada sob agitação magnética a fim de obter uma eficiente complexação metal-AC. Uma solução limpa e transparente foi obtida após 60 minutos. O hidróxido de amônio foi então adicionado lentamente ao tempo que o pH era monitorado até alcançar pH entre 7 e 8, com uso de papel indicador.

A solução obtida permaneceu sob agitação numa placa de aquecimento até estabilizar na temperatura de 90 °C, onde permaneceu a fim de eliminar o excesso de água. O aquecimento prolongado evaporou água suficiente para produzir uma solução viscosa com aspecto ligeiramente amarelado, que logo passou a formar bolhas, enquanto eliminava a água. Não foram observados sinais de turbidez ou precipitação durante esse processo. Este material foi levado a aquecimento em mufla a 130 °C, onde permaneceu até formar-se uma volumosa espuma amarronzada e quebradiça. Em seguida, o material foi triturado e então levado ao forno a 400 °C, por aproximadamente 3 horas para eliminar a matéria orgânica. O material resultante dessa etapa foi de cor cinza, que foi então novamente triturado e em seguida levado a calcinação na temperatura final programada, 900 °C durante pelo menos 60 minutos.

b) Zirconato de Estrôncio - Citrato Rota Ácida (SZ-CRA)

Soluções de oxinitrato de zircônio e nitrato de estrôncio foram usadas como soluções precursoras. Ácido cítrico (AC) em solução 1,5 mol/L foi utilizado sem tratamento adicional ao do fornecedor (Sigma-aldrich).

Ambas soluções dos sais de zircônio e estrôncio, no volume de 50 mL cada uma, foram adicionadas a um frasco reator. Sob lenta agitação um volume de 100 mL de ácido cítrico foi adicionado para alcançar a estequiometria desejada de 1:3 metal:ácido. A mistura foi então deixada sob agitação magnética a fim de obter uma eficiente complexação metal-AC. Uma solução limpa e transparente foi obtida após evaporação de 3/4 do volume inicial.



A partir desse ponto, o diferencial desta síntese é que não se utilizou o hidróxido de amônio para controlar o pH. A solução obtida apresentou um pH em torno de 2. Isso deu a caracterização da rota como sendo ácida.

Todo o restante do procedimento e aspectos de material foram similares àqueles observados na síntese anterior.

### **3.2. Método de síntese de Sr(OH)<sub>2</sub>**

A síntese por precipitação empregou hidróxido de sódio como agente precipitante e nitrato de estrôncio como sal fornecedor do metal. Em condições de excesso estequiométrico suficiente, o hidróxido precipita e o nitrato de sódio fica em solução, de acordo com a Equação 8, abaixo.



Uma solução de hidróxido de sódio foi adicionada à solução de nitrato de estrôncio na proporção estequiométrica de 3:1. A mistura foi deixada sob agitação com aquecimento brando (80 °C) por duas horas. Em seguida, esta foi resfriada naturalmente em repouso. A solução foi transferida para refrigerador por duas horas e então filtrada seguindo-se a lavagens com água gelada a fim de eliminar os íons sódio. O filtrado foi seco em estufa a 90 °C por 10 horas, quando então se obteve um fino pó branco que foi levado à caracterização e testes reacionais.

### **3.3. Teste de atividade dos materiais (SZCRA e SZCRB) na transesterificação metílica de óleo vegetal**

Nesta etapa os reagentes utilizados foram o óleo de soja refinado comercial e metanol (Synth).

Os testes reacionais foram conduzidos em balões de três bocas as quais foram conectados um condensador de refluxo e um termômetro, ficando a terceira boca para adição de reagentes e amostragem. Foram utilizados 3% em massa de catalisador, razão molar álcool:óleo de 12:1 e temperatura de 60 °C num tempo total de reação de 3 horas. O catalisador foi pesado utilizando uma balança digital e adicionado ao balão onde então foi adicionado o metanol medido com uma bureta. Esta mistura foi posta sob agitação quando

então a massa de óleo vegetal, aquecida a 60 °C, foi adicionada na estequiometria projetada. Este procedimento objetivou dinamizar o procedimento e otimizar o tempo reacional a partir da adição dos reagentes até estabilizar em 60 °C +/-1 a partir de quando foram contados os 180 minutos de reação.

*Teste qualitativo de atividade catalítica – Cromatografia em Camada Delgada (CCD)*

A CCD foi realizada utilizando placas de sílica como fase estacionária e um sistema hexano/acetato na proporção 95/5 como eluente e dissolvendo-se as amostras com hexano. A eluição foi feita em cuba de vidro fechada e a revelação foi feita com vapor de iodo.

*Análise quantitativa de atividade catalítica – Cromatografia em fase Gasosa (CG)*

A conversão do óleo em biodiesel foi avaliada quantitativamente em função do teor de éster obtido no material produzido. Esta análise foi realizada por Cromatografia Gasosa (CG) de acordo com método teste oficial especificado pela EN/ISO 14103:2009 [*Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of Ester and linolenic acid methyl esters contents*], que é o método adotado pela ANP para monitorar a qualidade de biodiesel. Foi utilizado um cromatógrafo da marca Shimadzu modelo GC-2010, equipada com Detector de Ionização de Chamas (DIC) e coluna capilar (Restek-Carbowax): 30 m; 0,25 mm e 0,25 µm de fase estacionária.

As condições experimentais da análise cromatográfica foram as seguintes:

- Injetor e detector: 250 °C;
- Pressão do gás de arraste (hélio) : 83 kPa;
- Volume de injeção: 1 µL;
- “Split”: 1:20;
- Programação de temperatura do forno: 120 °C por 2 minutos; 10 °C/min até 180 °C - 3 min; 5 °C/min até 240 °C - 10 min.

### 3.4. Planejamento experimental para otimização dos parâmetros reacionais da transesterificação

#### *Condições de otimização utilizada para reações empregando SZCRA*

Para a otimização dos parâmetros reacionais foi utilizado o planejamento composto central, as variáveis tempo de reação, temperatura, e quantidade de catalisador foram avaliadas em três níveis. Na Tabela 2 estão representadas as variáveis, com seus respectivos níveis e na Tabela 3 todas as combinações entre as variáveis. Os resultados foram analisados utilizando o software Statistica® (RYAN, 2006).

Tabela 2 - Tabela das variáveis em três níveis.

VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	-1	0	+1
Tempo de aquecimento (min)	60	150	240
Temperatura (°C)	60	70	80
Quantidade de Catalisador (%)	0,5	1,5	3,0

Fonte: autor

Tabela 3 - Combinações entre as variáveis definidas pelo software estatístico.

Planejamento experimental		
Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
0,5	80	240
0,5	60	240
3,0	80	240
3,0	60	240
1,7	65	240
1,7	80	150
1,7	60	150
3,0	70	150
1,2	70	150
1,7	70	150
3,0	80	60
0,5	60	60
1,7	65	60
3,0	60	60
0,5	80	60

Fonte: autor

Neste planejamento não foi contemplada a variável razão molar álcool:óleo, por isso um segundo planejamento foi realizado para ajustar estudar apenas os parâmetros de maior peso da primeira otimização. Este segundo planejamento contemplou a massa de catalisador, a estequiometria de álcool:óleo, em três níveis e tempo reacional em dois níveis. O experimento foi planejado para cobrir uma superfície e quatro pontos e mais um central para cada nível de tempo reacional de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 - Experimentos planejados para otimização de estequiometria de álcool, % e catalisador e tempo de reação..

Experimento	Álcool (%)	Catalisador (%)	Tempo (min.)
01	20	2,0	140
			180
02	20	4,0	140
			180
03	80	2,0	140
			180
04	80	4,0	140
			180
05	50	3,0	140
			180

Fonte: autor

#### *Condições de otimização utilizada para reações empregando Sr(OH)<sub>2</sub>*

Um planejamento experimental composto com ponto central foi projetado para ajustar as condições reacionais da transesterificação metílica de óleo de soja utilizando hidróxido de estrôncio como catalisador heterogêneo. Na Tabela 5 estão representadas as variáveis, com seus respectivos níveis e na Tabela 6 todas as combinações entre as variáveis. Os resultados foram analisados utilizando o software Statistica® (RYAN, 2006).

Tabela 5 - Tabela das variáveis em três níveis.

VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	-1	0	+1
Tempo de aquecimento (min)	40	60	80
Álcool (%)	20	40	60
Quantidade de Catalisador (%)	0,2	0,5	0,8

Fonte: autor

Tabela 6 – Planejamento de experimentos para otimização de tempo, álcool e catalisador na transesterificação utilizando  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  como catalisador.

<b>Experimento n°</b>	<b>Tempo (min.)</b>	<b>Álcool (%)</b>	<b>Catalisador (%)</b>
1	60	40	0,5
2	80	20	0,8
3	80	60	0,2
4	80	20	0,2
5	80	20	0,5
6	60	40	0,2
7	40	60	0,8
8	40	20	0,8
9	40	20	0,2
10	40	40	0,5
11	40	60	0,2
12	60	20	0,5
13	80	60	0,8
14	60	40	0,8
15	80	40	0,5
16	60	60	0,5

Fonte: Autor

### 3.5. Reuso e reativação de SZCRA

Um estudo de reuso da matriz SZCRA foi realizado em duas condições: a primeira foi utilizando o catalisador recuperado ao final de uma reação; a segunda condição foi utilizando somente o metanol após algum tempo em contato com SZCRA. Neste caso, realizou-se um procedimento de “lavagem” do catalisador com metanol e empregando esse metanol para reação. Procederam-se 4 lavagens do mesmo catalisador. Desta forma obtiveram-se cinco testes:

- Metanol 1ª lavagem;
- Metanol 2ª lavagem;
- Metanol 3ª lavagem;
- Metanol 4ª lavagem;
- SZCRA lavado 4 vezes.

### 3.6. Caracterização dos materiais (SZCRA, SZCRB e Sr(OH)<sub>2</sub>)

A composição, fases cristalinas, homogeneidade e estrutura dos materiais obtidos nas sínteses dos catalisadores foram investigados por difração de raios X (DRX), espectroscopias vibracionais de Infravermelho (IV), análise termogravimétrica (TG), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), área superficial e poros por adsorção de nitrogênio (BET) e análise elementar por plasma indutivo acoplado (ICP). Seguem-se as condições experimentais sob as quais cada uma dessas análises foi realizada.

#### 3.6.1. Difração de raios X – Identificação e quantificação de fase (método Rietveld), Parâmetros de rede, Cella unitária e Tamanho de cristalito (Scherrer)

A mais importante metodologia usada para caracterização de materiais é a difração de raios X. Ela é aplicada para a determinação de estrutura cristalina, para a avaliação de mudanças nos parâmetros estruturais de materiais modificados, para análise de fase dos materiais e para determinação do tamanho e tipo de partícula (REDDY e MEHROTRA, 1979; POTDAR *et al.*, 2000; CAVALCANTE *et al.*, 2007). A grande maioria das aplicações da metodologia de difrações de raios X na caracterização de materiais é feita com a ajuda de difratômetros, que usam a geometria de Bragg-Brantano (ROQUE-MALHERBE, 2009).

Numa análise cristalográfica, depois de identificar cada fase presente na amostra, quantificar cada uma das fases cristalográficas, determinar os parâmetros de rede de cada fase e calcular seu tamanho de cristalito, pode-se dizer que se obteve uma boa caracterização cristalográfica de uma amostra.

Assim sendo, seguem-se as condições de análise de todas as amostras desse trabalho:

- As análises foram feitas utilizando um difratômetro Shimadzu, equipado com monocromador de grafite e radiação Cu  $\lambda=1,5406$  nm (Shimadzu, Tokyo, Japan). Os dados foram coletados numa faixa de 5 a 80° 2 $\theta$ , com um passo de 0.02° numa velocidade de varredura de 3/min.
- A identificação das fases por comparação eletrônica com banco de dados PDF2-2003, POWDER DIFFRACTION FILES (PDF2) (INTERNATIONAL..., 2003), foi feita utilizando o software Crystallographica<sup>®</sup> Search-match (CRYSTALLOGRAPHICA, 1997).

- O refinamento foi feito pelo método de Rietveld utilizando o software GSAS<sup>®</sup> (LARSON, 1994) na plataforma gráfica EXPGUI (TOBY, 2001) e arquivos CIF do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), 2005).
- Com o emprego da clássica Equação de Scherrer, Equação 4, calculou-se o tamanho de cristalito em função da largura do pico principal à sua meia altura (FWHM) (UVAROV e POPOV, 2007).

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde,

- $d$  = tamanho de cristalito
- $\lambda$  = comprimento de onda de raios X
- $\beta$  = largura do pico a meia altura (FWHM)
- $\theta$  = ângulo de Bragg
- $K$  = constante de Scherrer

### 3.6.2. Espectroscopia vibracional - Infravermelho

Esta técnica é eficiente ferramenta analítica no estudo da composição de matérias, uma vez que o princípio de cada dos métodos está diretamente ligado à composição da matéria. Uma gama de trabalhos empregam essas técnicas para suportar estudos relativos a composição e suas alterações em amostras cerâmicas (REDDY e MEHROTRA, 1979; LUTZ *et al.*, 1981; FORNI *et al.*, 1997; LENCKA *et al.*, 1997; POPA *et al.*, 2002; LIN, C. *et al.*, 2007; DAS e AGRAWAL, 2011).

#### *Condições experimentais das análises de infravermelho*

Os espectros de infravermelho por transmissão com transformada de Fourier foram coletados em pastilhas de KBr e registrados na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 leituras e resolução 4 em um espectrômetro Thermo Nicolet spectrometer modelo 6700.

### 3.6.3. Termogravimetria - TG

Análise térmica consiste de um grupo de técnica nas quais uma propriedade física é medida como função da temperatura ao mesmo tempo que a substância é submetida ao

aumento, ou diminuição, controlada de temperatura. Técnicas de temperatura programada tais como: DTA (*Differential Thermal Analysis*), TGA (*Thermal Gravimetric Analysis*), DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), TPR (*Temperature-Programmed Reduction*) e TPD (*Temperature-Programmed Desorption*) contribuem para uma caracterização mais completa de materiais (ROQUE-MALHERBE, 2009).

A técnica de análise térmica Termogravimetria (TGA) é baseada em princípios simples de perda, ou ganho, de massa de um material em função do aumento, ou redução, controlado de temperatura. O aparato utilizado é composto de uma microbalança e um forno de alta performance e precisão.

As análises termogravimétricas desta pesquisa foram realizadas segundo as condições seguintes:

As análises de TG foram obtidas em uma termobalança TA Instruments modelo SDT Q600 usando fluxo de ar de 50 mL/min e um programa de aquecimento de 10°C/min a partir de 30°C até 500°C com uma isoterma de 3 minutos a fim de completar a decomposição do hidróxido a óxido de estrôncio. A temperatura foi então aumentada de 500 para 1000°C numa taxa de 5°C/min.

#### **3.6.4. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo - FEG-MEV**

A microscopia eletrônica e varredura (MEV) é baseada na emissão de um feixe de elétrons por um filamento ao ser submetido a uma diferença de potencial que também acelera os elétrons. A interação dos feixes de elétrons com a superfície do material promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, raios X característicos e fótons. Os elétrons secundários são os sinais mais utilizados para a formação da imagem (ROQUE-MALHERBE, 2009). O MEV é um equipamento capaz de produzir imagens de alta resolução, da ordem de até 300 mil vezes, permitindo obter resultados tanto da composição quanto da estrutura da amostra.

##### Condições experimentais

As análises de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-MEV) foram realizadas num aparelho JEOL Modelo 7500 F e utilizadas para estimar tamanho médio de partícula, natureza de aglomerado e morfologia das amostras.



### **3.6.5. Análise de superfície por adsorção de nitrogênio – BET e BJH. Área superficial, volume e tamanho de poros**

A caracterização morfológica de superfície de partículas e de poros pode ser realizada por vários métodos, dentre os quais o método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) e BJH (Barret-Joyner-Halenda) são os mais difundidos e utilizados. A equação do método B.E.T foi obtida a partir da derivação de uma equação para a adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos que se baseia na determinação de monocamadas de gás adsorvido nas partículas que constituem os pós. A equação tipo B.E.T. baseia-se na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas. O método BJH utiliza a equação de Kelvin (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951) e assume o esvaziamento progressivo dos poros com o decréscimo da pressão.

#### *Condições experimentais*

A análise da área superficial, utilizando o método B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller), e volume de poros, pelo método BJH (Barret-Joyner-Halenda), foram realizadas em um equipamento ASAP 2010 V5.01 da marca Micromeritics. As amostras foram previamente secas sob pressão reduzida e aquecimento.

### **3.6.6. ICP – Composição química por Plasma Indutivo Acoplado**

Os modernos equipamentos de ICP permitem analisar amostras líquidas ou sólidas orgânicas e/ou inorgânicas apenas alterando os acessórios e condições operacionais do equipamento. Todavia, o tradicional é se trabalhar com meios aquosos, isentos de orgânicos como amostras e para isso se faz necessário o uso de procedimentos de abertura de amostras. Esse procedimento é comumente utilizado ácidos para dissolução de amostras minerais sólidas, e/ou a digestão de matéria orgânica tanto em amostras líquidas quanto sólidas (FLORES *et al.*, 2007). Para esta digestão, mais um advento tecnológico que dinamiza essa operação é o uso de digestores assistidos por micro-ondas (RODRIGUES *et al.*, 2007).

#### *Condições experimentais*

As análises de quantitativas de estrôncio (Sr) e zircônio (Zr) foram realizadas em Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES

Radial), marca Spectro – Modelo Arcos – SOP. Utilizando, nas leituras, os comprimentos de onda 407.771 nm para o estrôncio (Sr) e 339.198 nm para o zircônio (Zr).

As amostras sólidas e líquidas foram abertas, ou seja, preparadas em meio aquoso, segundo procedimento a seguir:

Uma massa de catalisador SZCRA (200 mg) foi dividida em duas partes iguais. Uma parte dessa foi reservada para análise química com se encontrava e chamada Amostra (1) SZCRA- *in natura*. A outra parte do catalisador foi empregada em reação transesterificação metílica, cuja conversão foi de 97%, e ao final da reação este catalisador foi recuperado por filtração. O filtrado foi posto em mufla a 150 °C por 3 horas, para secar, e então calcinado por 1,5 h a 600 °C para eliminar os resíduos orgânicos. Esse material calcinado foi chamado Amostra (2) SZCRA- recuperado. O biodiesel obtido da reação foi então chamado de Amostra (3) BioSZCRA. Análises para determinar quantidade de Sr e Zr nas Amostras (1), (2) e (3) foram realizadas por ICP após preparação das amostras de acordo com os procedimentos descritos a seguir.

#### **3.6.6.1. Preparo das amostras (1) e (2), ou seja, SZCRA- *in natura*, e SZCRA recuperado**

Uma massa de catalisador de 2,0 mg foi medida utilizando uma balança analítica em um Erlenmeyer e 3,0 mL de HCl concentrado foi adicionado. Esta mistura foi aquecida até ebulição por 20 minutos quando então adicionou-se 10 mL de água MiliQ. O aquecimento permaneceu por mais 20 minutos, quando a solução foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente (25 °C). A solução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e seu volume completado com água de miliQ utilizada na lavagem do erlenmeyer. A concentração de SZCRA esperada é de 40 µg/mL (40 ppm) em uma solução aquosa de HCl 0,96 mol/L.

#### **3.6.6.2. Preparo das amostras de biodiesel BioSZCRA, (3)**

A amostra de biodiesel foi preparada segundo procedimento de digestão em forno de micro-ondas a fim de eliminar a matéria orgânica. Segue abaixo o procedimento de preparo dessa amostra:

Uma alíquota de 200 mg de biodiesel foi pesada e a ela foram adicionados 3,0 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>); 0,5 mL de água oxigenada (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e 2 mL de água MiliQ. Essa mistura

foi colocada em frasco selado adequadamente e então levada a digestão em forno de micro-ondas, numa potência de 900 MHz, por uma hora, de modo a alcançar a temperatura de 170°C. Decorrida a digestão, o conteúdo foi transferido para frasco volumétrico e completado o volume final para 20 mL.

Os resultados obtidos em termos de solução foram dimensionados para a massa inicial da amostra pura através da expressão:

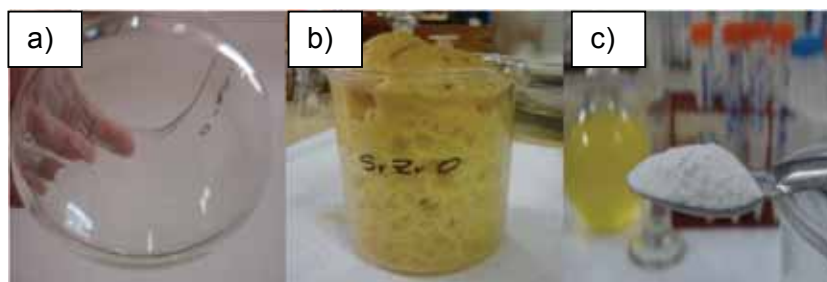
$$C_{\text{final}} = [C_{\text{ICP}} \times \text{Vol. (mL)}] / m_{\text{(gramas)}}$$

Onde: “ $C_{\text{final}}$ ” é a concentração de cada elemento no catalisador, “ $C_{\text{ICP}}$ ” é o valor quantificado, em ppms, na análise de ICP da solução preparada inicialmente, “Vol.” é o volume, em mL, total de solução preparada, e “m” é a massa, em gramas, de catalisador utilizado para preparar a solução.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO DA SÍNTESE, TESTE REACIONAL E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Inicialmente, foi realizado um trabalho exploratório em busca de materiais cataliticamente ativos baseados em estrôncio e zircônio. Experimentou-se sínteses por rotas diversas (coprecipitação, sol-gel e rota citrato, com suas adaptações) sendo que a rota citrato foi aquela que apresentou melhores resultados quanto à atividade catalítica do material obtido. Desta forma, o foco de toda discussão são os resultados obtidos da síntese, caracterização e otimização de óxidos sintetizados pela rota citrato, assim como dos testes reacionais, e otimização de parâmetros reacionais da transesterificação empregando esses materiais. A Figura 13 apresenta os três estágios da síntese.

Figura 13. Estágios da síntese dos catalisadores por rota citrato: a) solução translúcida, b) espuma e c) pó calcinado.



### 4.1. Detalhes da síntese

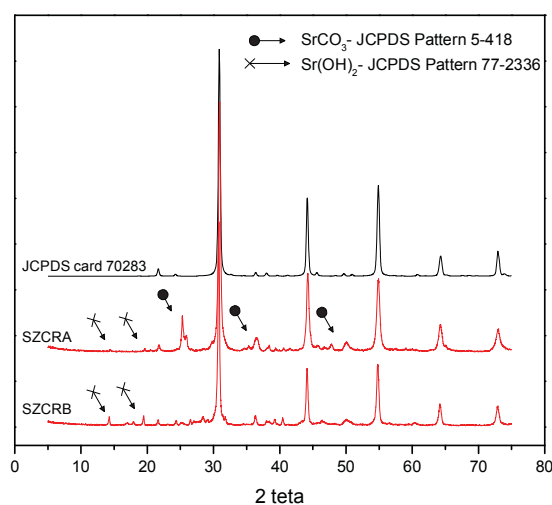
Tanto para a síntese de SZCRA quanto para SZCRB a rota citrato apresenta uma série de estágios. Inicialmente, na etapa de aquecimento de 120 °C até atingir 400 °C, o material apresentou-se como uma espuma quebradiça de aparência amarronzada. A partir de 400 °C, após a eliminação da matéria orgânica, o material ficou cinza. A formação de espuma e coloração são atribuídas à liberação de óxidos de nitrogênio, NO<sub>x</sub>. O material tornou-se um pó branco somente após chegar a temperaturas em torno de 600 °C. Este aspecto não mudou quando temperaturas superiores a 900 °C foram atingidas. Para as quantidades utilizadas na síntese, obteve-se em torno de 4,0 gramas de catalisador pronto. Esta massa é 2 vezes maior do que a observada para a rota por precipitação, por exemplo.

#### 4.2. Identificação do material por DRX

Nesta etapa do trabalho, buscou-se apenas uma confirmação da formação da fase zirconato de estrôncio como produto. Desta forma, os difratogramas de SZCRA e SZCRB foram comparados com fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) e identificados quanto à presença da fase zirconato de estrôncio.

A Figura 14 apresenta os difratogramas de SZCRA e SZCRB comparados com a ficha JCPDS número 70-283 que se refere à ficha do padrão cristalográfico da fase ortorrômbica *Pbnm* do zirconato de estrôncio. Podem-se identificar nos difratogramas alguns outros picos de menor intensidade referentes a impurezas como o carbonato de estrôncio, ficha JCPDS 5-418, e hidróxido de estrôncio, ficha número 77-2336.

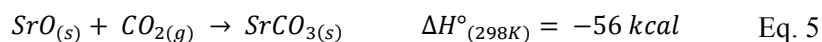
Figura 14 - Difratogramas de SZCRA e SZCRB, em vermelho, comparados com a ficha JCPDS 70-283 referente ao zirconato de estrôncio ortorrômbico *Pbnm*. Impurezas como o carbonato e o hidróxido de estrôncio são destacadas como setas de acordo com legenda.



Fonte: autor

De acordo com Robbins *et al.*, (1995b), o carbonato de estrôncio, está presente mais intensamente em SZCRB. É possível encontrá-lo em quantidades significativas tanto em calcinações abaixo como acima de 950 °C. Segundo os autores, em uma atmosfera não controlada durante a etapa de calcinação é uma das razões para a formação de carbonatos. Uma vez que a rota citrato envolve diversas reações químicas ao longo da síntese é possível que o óxido de estrôncio adsorva o dióxido de carbono e estabilize a estrutura carbonato de acordo coma Equação 5 (FUMO *et al.*, 1997). Quando o óxido resultante da decomposição

não reage imediatamente para formar o sistema desejado, mas reage de forma diferente, ele combina-se com o CO<sub>2</sub> atmosférico e o produto final se estabiliza na fase carbonato.



Os pequenos picos de Sr(OH)<sub>2</sub> são atribuídos a água de hidratação que levou à formação do hidróxido, analogamente à formação da fase de carbonato.

### **4.3. Testes reacionais quali e quantitativos da atividade catalítica de SZCRA e SZCRB.**

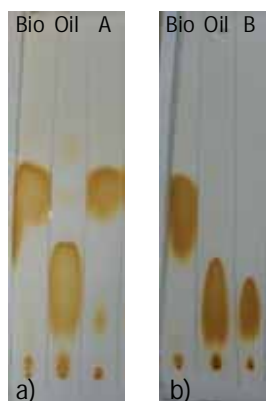
Após ter realizado a síntese e caracterização das perovskitas de acordo com as fichas cristalográficas, restou testar suas atividades como catalisadores sólidos na transesterificação metílica de óleo de soja. Estes testes foram acompanhados por Cromatografia em Camada Delgada (CCD) e após selecionar as espécies ativas, as conversões foram então monitoradas pelo teor de éster por Cromatografia Gasosa (CG) de acordo com procedimento descrito na metodologia.

#### **4.3.1. Teste qualitativo de atividade catalítica – CCD**

A Figura 14 apresenta as placas cromatográficas dos testes exploratórios de atividade de SZCRA e SZCRB.

Observando os fatores de retenção (Retention Factor - RF) das manchas nas cromatoplasmas pode-se notar que a amostra A (obtida com o uso de SZCRA) apresentou RF similar ao do biodiesel enquanto que a amostra B (obtida com o uso de SZCRB) apresentou RF similar ao do óleo. Isto indica que SZCRA tem atividade catalítica e SZCRB não.

Figura 14 - Cromatoplasas dos produtos reacionais dos testes catalíticos de a) SZCRA-(A) e b) SZCRB-(B) em comparação com óleo vegetal (Oil) e biodiesel (Bio) obtido por rota alcalina (NaOH) convencional como referência.



Fonte: autor

A CCD mostrou-se eficiente, prático e rápido método para identificar materiais reagidos e não reagidos na reação de transesterificação.

#### 4.3.2. Análise quantitativa da atividade catalítica – CG

As quantificações de teor de éster foram realizadas para os produtos das reações com SZCRA e SZCRB para se avaliar suas eficiências catalíticas. Numa média da triplicata das análises de cada um dos produtos reacionais, obteve-se a conversão de 98% em ésteres metílicos para o produto da reação catalisada por SZCRA, ao tempo que a reação catalisada por SZCRB alcançou apenas 1,6%, confirmando o previsto nas análises por CCD.

Dadas as condições sob as quais se procederam as reações teste e a síntese dos catalisadores, preconiza-se que se faz necessária uma otimização das condições tanto de síntese do catalisador quanto da reação de transesterificação. De forma que essas serão as etapas que se seguem para síntese somente de SZCRA. Primeiro otimizou-se a síntese dos catalisadores e então procedeu-se um estudo das condições reacionais da transesterificação empregando esses materiais como catalisadores heterogêneos.

#### 4.4. Otimização da síntese de SZCRA

O catalisador ativo foi obtido, inicialmente, a partir de solução 0,1 mol/L dos sais de estrôncio e zircônio, ficando em repouso por 12 horas em estufa a 100 °C (envelhecimento) e

calcinado a 1000 °C por até 12 horas. Assim sendo, procedeu-se um estudo da influência da concentração da solução dos sais e do tempo de envelhecimento após etapa inicial. Num segundo instante avaliou-se a temperatura na qual se obtivesse um material cataliticamente ativo. O último parâmetro otimizado neste trabalho foi o tempo necessário para calcinação. Todos esses parâmetros foram otimizados em função do teor de éster do biodiesel obtido na transesterificação.

#### 4.4.1. Concentração das soluções e envelhecimento em função do teor de éster

Como foi anteriormente mencionado, a síntese de SZCRA foi feita a partir de soluções 0,1 mol/L dos sais de Sr e Zr. Dada a necessidade da produção de maior quantidade de material para testes reacionais e caracterização, observou-se que o rendimento desta reação era inadequadamente baixo para a atual finalidade. Procedeu-se então testes de síntese de SZ partindo de soluções 0,1, 0,5 e 1,0 mol/L e adotando o mesmo procedimento anterior, ou seja, calcinação a 1000 °C por 4 horas.

Sob novas condições se obteve três amostras: SZCRA-0,1; SZCRA-0,5 e SZCRA-1,0 mol/L. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos das sínteses e dos testes reacionais realizados.

Tabela 7 - Resultados obtidos da síntese e dos testes reacionais de SZCRA-0,1; 0,5 e 1,0 mol/litro.

Amostra	Volume total <sup>1</sup> (mL)	Massa obtida (mg)	Teor de éster (%)
<b>SZCRA-0,1</b>	40	182,9	97,0
<b>SZCRA-0,5</b>	40	913,8	97,6
<b>SZCRA-1,0</b>	40	1.861,2	94,0

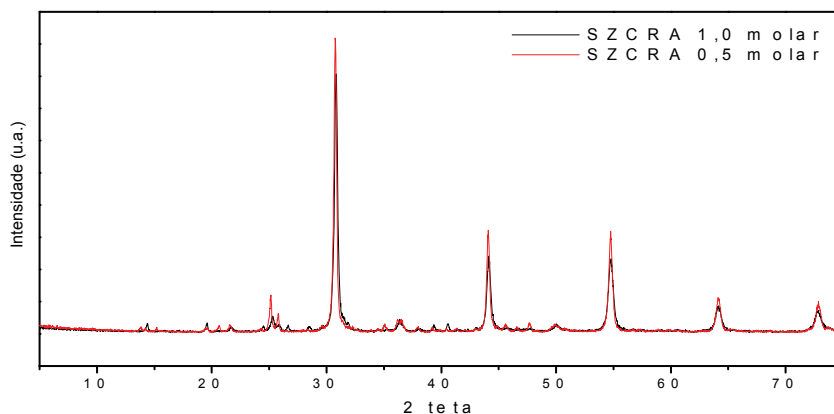
Fonte: autor

Durante o período de concentração, na chapa de aquecimento, observou comportamento similar para as três amostras, todavia, após envelhecimento em estufa por 12 horas observou-se que a amostra SZCRA-1,0 apresentou maior tendência de formar sedimentos e tornar-se compacta em vez de formar “*puf*”, como esperado. Muito provavelmente por isso, se obteve uma atividade catalítica mais baixa resultando num menor teor de éster para este catalisador. Devido a esse comportamento, se optou pela não utilização da concentração de 1,0 mol/L, embora tenha apresentado um elevado rendimento de massa final de catalisador, e estabeleceu-se que a síntese a partir de soluções de sais a 0,5 mol/L seria a concentração mais adequada. Na Figura 15 encontram-se os difratogramas dos



materiais obtidos a 0,5 e 1,0 mol/L. Cristalograficamente os materiais apresentam-se tão similares a ponto de não ser possível verificar diferenças significativas.

Figura 15 - Difratomogramas dos materiais SZCRA 0,5 (vermelho) e SZCRA 1,0 mol/L (preto).



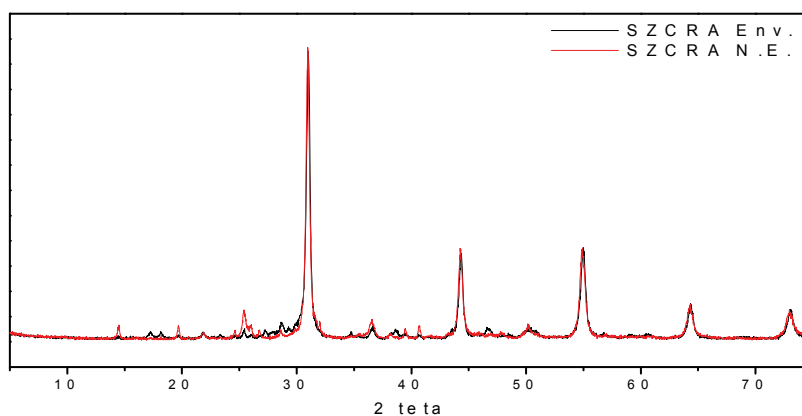
Fonte: autor

O segundo parâmetro avaliado neste tópico foi o envelhecimento. Esta é uma etapa muito importante para o arranjo estabilizado dos compostos e os produtos químicos envolvidos na síntese. Todavia, este procedimento demandou um tempo de 12 horas a mais na síntese do catalisador. Procedeu-se a síntese de duas amostras: uma com envelhecimento (SZCRA-Env.) e outra sem envelhecimento (SZCRA-N.E.) a partir de soluções de concentração de 0,5 mol/L. A primeira amostra foi sintetizada da forma já explanada, ou seja, 12 horas em estufa após sair da chapa de aquecimento. A segunda amostra saiu da chapa e, a mistura viscosa, foi levada diretamente ao forno para formação da espuma “*puf*” a 150 °C. A partir de então as duas amostras seguiram o mesmo procedimento, ou seja, foram calcinadas a 1000 °C por 4 horas. Quanto aos testes de atividade, obtiveram-se, estatisticamente os mesmos rendimentos em teor éster:

- SZCRA-Env. = 97,0% em ésteres;
- SZCRA-N.E. = 97,5% em ésteres.

Em busca de se averiguar se houve alguma alteração estrutural em virtude da modificação do procedimento, fez-se um estudo dos difratogramas dessas duas amostras. A Figura 16 apresenta os difratogramas das amostras de SZCRA-Env e SZCRA-N.E.

Figura 16 - Difratomogramas das amostras de SZCRA envelhecida (preto) e não envelhecida (vermelho).



Fonte: autor

As maiores diferenças, verificadas abaixo de  $30^\circ$  em  $2\theta$ , não foram definitivas para influenciar na atividade do catalisador, além do que se manteve a fase do zirconato tanto no material envelhecido quanto no não envelhecido. Desta forma, conclui-se que é dispensável o envelhecimento e, assim, otimiza-se o tempo e energia dispensados à essa etapa da síntese do catalisador.

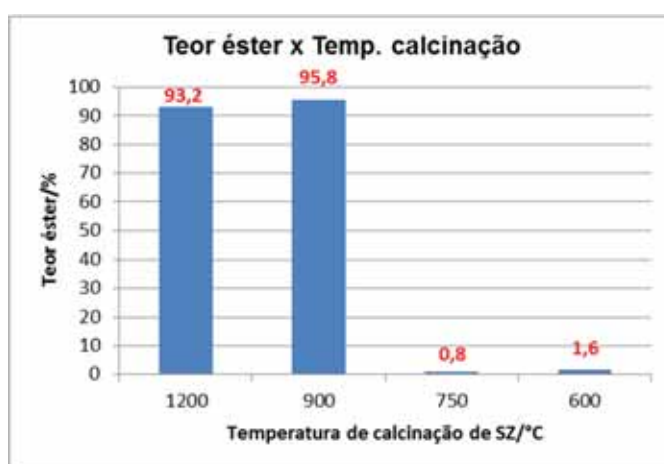
#### 4.4.2. Temperatura de calcinação em função do teor de éster

A temperatura de calcinação é um fator que determina a formação da fase cristalina do material. Cada fase cristalina tem uma estrutura que pode dispor de mais ou menos elétrons na superfície para interagir com o meio. Os estudos exploratórios iniciais basearam-se em referências da literatura, por isso os testes iniciais foram realizados com calcinação a  $1000^\circ\text{C}$ . Todavia, para o  $\text{SrZrO}_3$  especificamente, a temperatura de transição das fases cristalinas desde a ortorrômbica ( $Pnma$ ) até a fase cúbica ( $Pm3m$ ) foi determinada numa faixa de temperatura que vai de aproximadamente  $600^\circ\text{C}$  até  $1200^\circ\text{C}$  (MATSUDA *et al.*, 2003). Baseado no trabalho de Matsuda *et al.* (2003), foi elaborado um estudo da temperatura ideal de calcinação de SZCRA, a fim de alcançar um material com boa atividade catalítica, calcinando o material numa temperatura mais baixa possível, para reduzir o gasto energético. Sintetizou-se os catalisadores mantendo as demais etapas do procedimento e atendendo às temperaturas planejadas abaixo.

SZ600 – Calcinado a (873 K) 600 °C, pois formará a FASE ORTORRÔMBICA ( $Pnma$ );  
SZ750 – Calcinado a (1023 K) 750 °C, pois formará a FASE ORTORRÔMBICA ( $Cmcm$ );  
SZ900 – Calcinado a (1173 K) 900 °C, pois formará a FASE TETRAGONAL ( $I4/mcm$ );  
SZ1200 – Calcinado a (1453 K) 1180 °C, pois deve formar a FASE CÚBICA ( $Pm3m$ ).

A Figura 17, apresenta os resultados obtidos nos testes de atividade catalítica dos catalisadores sintetizados nas diferentes temperaturas de calcinação.

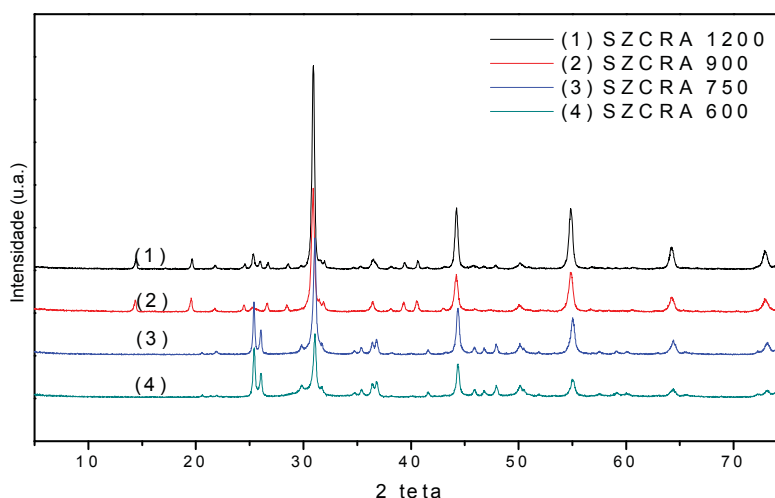
Figura 17 - Gráfico da atividade dos catalisadores calcinados a 600, 750, 900 e 1200 °C.



Fonte: Autor

De acordo com a Figura 17 pode-se notar que os materiais calcinados a 600 e 750 °C não apresentaram atividade catalítica significativa. Ao mesmo tempo, pode-se verificar que o material quando sintetizado a 900 e 1200 °C apresenta atividade catalítica, ou seja, conversões acima de 90%. Os difratogramas das 4 amostras se encontram na Figura 18.

Figura 18 - Difratomogramas dos catalisadores calcinados a 600, 750, 900 e 1200 °C



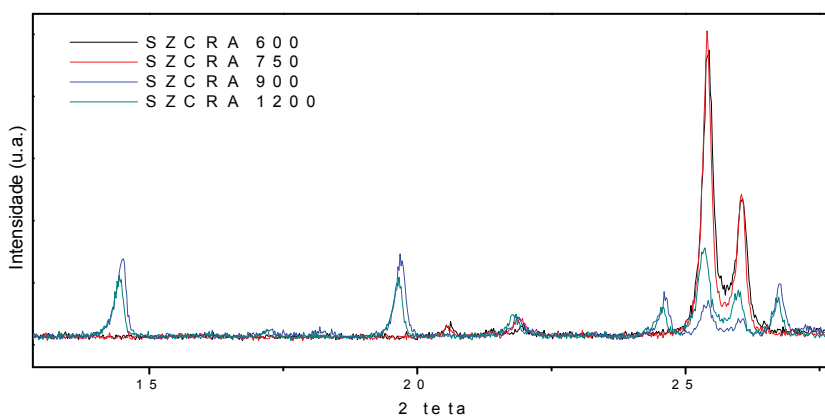
Fonte: Autor

Visto que as amostras SZCRA600 e SZCRA750 não apresentaram atividade e as duas amostras SZCRA900 e SZCRA1200 foram cataliticamente ativas é de se esperar um agrupamento entre elas, ou seja, 600 e 750 devem ter perfil similar. Segundo previsões da literatura, Matsuda et al. (2003), SZ600 e 750 devem ter fase ortorrômbica e diferirem entre si apenas quanto ao grupamento espacial, *Pnma* e *Cmcm*, respectivamente. É previsto também que SZCRA 900 e 1200 sejam fases diferentes, tetragonal e cúbica, respectivamente. Todavia, ambas se apresentaram similares entre si quanto a atividade catalítica.

Observando a região do difratograma abaixo de 30° em 2θ verifica-se uma diferenciação entre os dois grupos. A Figura 19 é uma ampliação dessa região onde se pode ver, nos difratogramas sobrepostos, que SZCRA600 e SZCRA750 não apresentam os picos em 15 e 20° em 2θ ao tempo que os picos em 25° em 2θ são muito mais pronunciados que os mesmos picos de SZCRA900 e SZCRA1200 nessa região. A sinterização pode ter levado à difusão de carbonato na matriz e assim ser a responsável pela maior intensidade desse pico em SZCRA1200.

Com base no desempenho catalítico discutido acima, é possível recomendar a síntese de SZCRA a temperatura superior a 750 °C mas não muito maior que 900 °C. Deixa claro que um futuro estudo de calcinação na faixa entre 750 e 900 °C deve ser realizado.

Figura 19 - Ampliação da região de 5 a 30° 2θ dos difratogramas de SZ600 a SZ1200.



Fonte: Autor

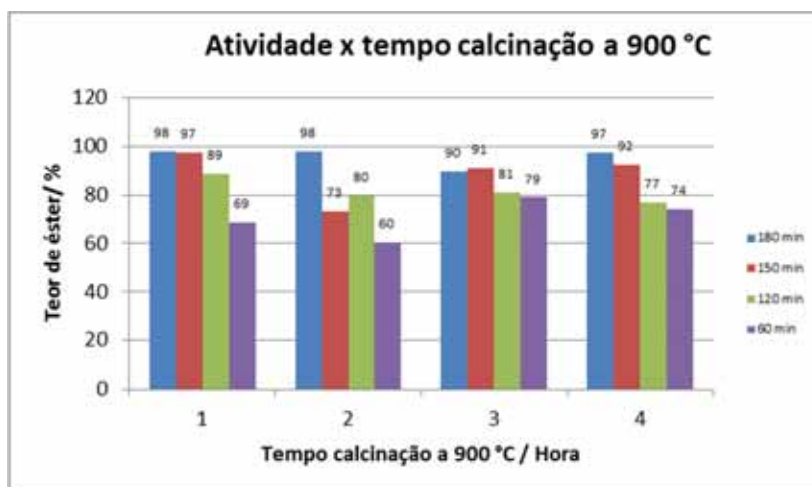
#### 4.4.3. Tempo de calcinação em função do teor de éster

O tempo de calcinação do material é fator determinante para a estabilização da fase, assim como, para determinar o tamanho de partícula obtida. Quanto à fase, é indispensável que se obtenha a fase cataliticamente ativa estabilizada na maior proporção possível, em se tratando de obter uma mistura de fases no material final. O tamanho de partícula é outro fator de grande importância na catálise heterogênea, uma vez que está diretamente ligado à área superficial disponível para catálise. A disponibilidade de uma maior área superficial representa maior quantidade de sítios catalíticos disponíveis para a reação e, conseqüentemente, melhor atividade do catalisador.

Assim sendo, foi realizado um estudo da atividade catalítica de SZCRA 900, calcinado em diferentes tempos resultando em quatro amostras: SZCRA 900 -1H, 2H, 3H e 4H, calcinadas respectivamente por 1, 2, 3 a 4 horas. Destes materiais, foram obtidos resultados de testes reacionais ao tempo que se procedeu um acompanhamento cinético da reação de transesterificação em função do teor de éster.

A Figura 20 apresenta os resultados obtidos, em teor de éster, nos testes reacionais dos catalisadores com coleta de alíquotas de amostras do meio reacional nos seguintes tempos: 60, 120, 150 e 180 minutos de reação. Os produtos dos testes reacionais foram submetidos a análise quantitativa de determinação do teor de éster por cromatografia gasosa.

Figura 20 - Atividade de SZ900 em função do tempo de calcinação em diferentes tempos de reação.

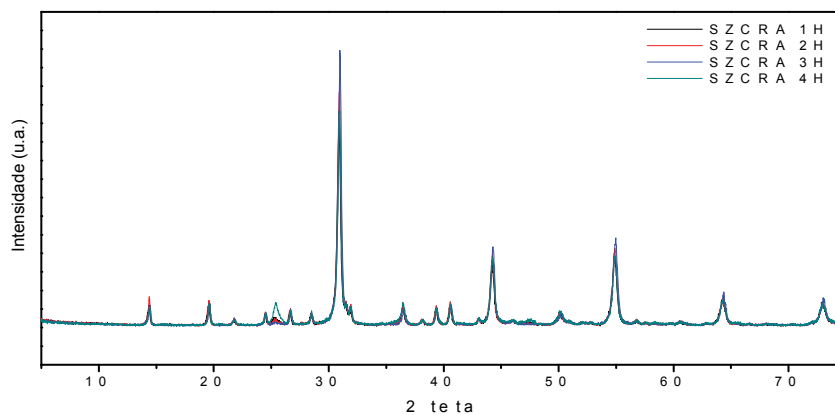


Fonte: Autor

Para todos os catalisadores foi observado um comportamento similar. Com exceção do catalisador SZCRA 900 3H, cuja reação sofreu interferência de um sobreaquecimento que resultou em perda de metanol e consequente comprometimento da estequiometria da reação. Os demais experimentos apresentaram conversões similares para cada tempo reacional assim como ao final da reação. Visando verificar a atividade de SZCRA 900 3H em condições normais, uma segunda reação foi realizada e o teor de éster após 180 minutos de reação alcançou patamar de 97%, como esperado. Todavia, os resultados para os testes de 1 e 2 horas já haviam sido suficientes para orientar o tempo final de calcinação em apenas 1 hora a 900 °C.

As características cristalográficas e/ou estruturais dos catalisadores são praticamente as mesmas, com exceção de SZ900-4H, que apresenta um pico de carbonato em 25 2θ um pouco mais pronunciado que os demais. Isso em nada interferiu na atividade catalítica, como pôde ser visto anteriormente. Segue abaixo Figura 21 na qual pode-se observar a sobreposição dos difratogramas dos quatro catalisadores.

Figura 21 - Sobreposição dos difratogramas dos catalisadores calcinados por 1, 2, 3 e 4 horas a 900 °C.



Fonte: Autor

Considerando os resultados obtidos no estudo de melhoramento dos parâmetros de síntese acima descritos, o procedimento de síntese pela rota citrato do catalisador SZCRA foi adotado nas seguintes condições:

- Soluções dos sais de estrôncio (Sr) e zircônio (Zr) = 0,5 mol/L;
- Solução de ácido cítrico = 1,5 mol/L;
- Temperatura de calcinação = 900 °C;
- Tempo de calcinação = 1,0 hora;
- Envelhecimento = não necessário.

De maneira sucinta, depreende-se que o catalisador SZCRA900 pode ser calcinado por apenas 1 hora a 900 °C e que o tempo reacional pode ser otimizado para o intervalo entre 150 e 180 minutos a fim de se obter uma conversão a contento da legislação nacional que prevê um teor de éster mínimo de 96,5% no biodiesel (AGÊNCIA..., 2010).

Vale a pena destacar que estudos anteriores (KAWASHIMA et al., 2008) com perovskitas de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaZrO}_3$  e  $\text{CaO-CeO}_2$ ) somente alcançaram conversão próximas a noventa por cento quando trabalharam com 10% de catalisador e após 10 horas de reação. Desta forma, o  $\text{SrZrO}_3$  sintetizado neste trabalho, apresenta comprovado potencial técnico para emprego tecnológico uma vez que converteu até 98% do óleo em ésteres alquílicos, em 3 horas de reação a 60 °C e com apenas 3% catalisador.

Assim, a etapa seguinte foi a otimização das condições reacionais da transesterificação utilizando SZCRA como catalisador. Esta otimização é apresentada e discutida no item a seguir.

#### 4.4.4. Otimização das condições reacionais

Como apresentado na seção de métodos, após feito o planejamento e executados todos os experimentos, os resultados em teor de éster foram introduzidos na planilha do planejamento do software Statística<sup>®</sup> a fim de obter um *output* quanto ao peso de cada variável assim como a tendência das melhores condições de temperatura, tempo de reação e % de catalisador. A Tabela 8 apresenta os resultados em % de éster para cada um dos experimentos planejados.

Tabela 8 - Resultados em teor de éster dos experimentos planejados.

Parâmetros variados			Resposta
Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Teor éster (%)
0,50	80	240	<b>10,0</b>
0,50	60	240	<b>13,2</b>
3,00	80	240	<b>92,8</b>
3,00	60	240	<b>87,4</b>
1,70	65	240	<b>68,7</b>
1,70	80	150	<b>80,4</b>
1,70	60	150	<b>92,3</b>
3,00	70	150	<b>58,6</b>
1,16	70	150	<b>67,1</b>
1,70	70	150	<b>92,1</b>
3,00	80	60	<b>44,1</b>
0,50	60	60	<b>4,4</b>
1,70	65	60	<b>30,3</b>
3,00	60	60	<b>76,8</b>
0,50	80	60	<b>6,6</b>

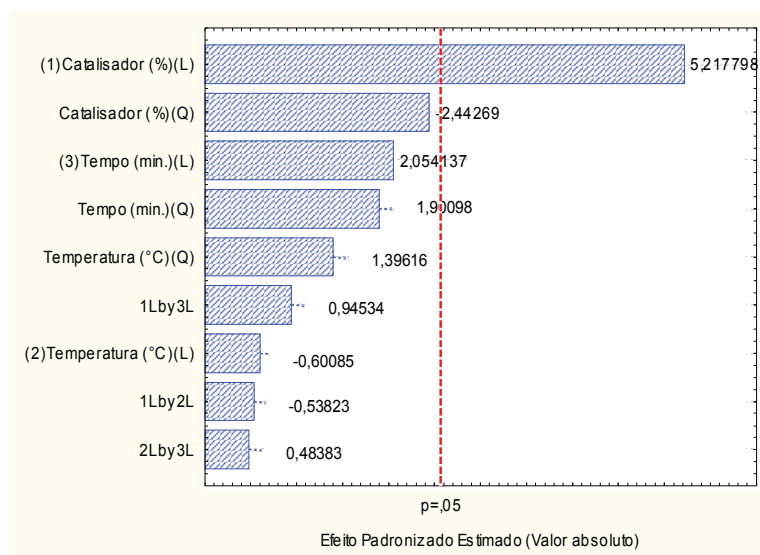
Fonte: Autor



Os parâmetros de variância ANOVA demonstraram um bom ajuste para o planejamento uma vez que apresentou  $R^2 = 0,90681$ . O peso das variáveis e seu comportamento foram analisados pelo gráfico de Pareto, por superfícies de resposta e por curvas de contorno.

Na análise do diagrama de Pareto (Figura 22), pode-se observar que a variável de menor influência nos resultados de conversão é a temperatura, quer seja sua interação linear (L) ou quadrática (Q). A de maior peso é a quantidade percentual de catalisador, dentro do intervalo estudado. Todavia, valores absolutos abaixo de 15 significam que uma otimização dessa variável não é significativa para melhorar a performance da reação. O percentual de catalisador, que é a variável de maior valor absoluto, pouco excedeu 5.

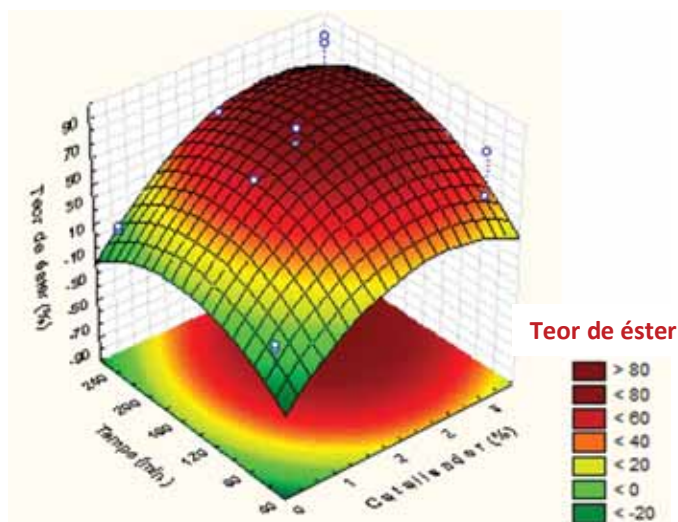
Figura 22 - Gráfico de Pareto quanto ao peso das variáveis.



Fonte: Autor

A superfície de resposta, Figura 23, ilustra bem o comportamento das variações dos parâmetros “tempo”, no eixo x, e “% de catalisador”, no eixo z, estudados em função do teor de éster para a temperatura de 69 °C.

Figura 23 - Superfície de resposta dos parâmetros Tempo, no eixo x, % de catalisador, no eixo z, em função do Teor de éster, eixo Y.



Fonte: Autor

A partir dos resultados discutidos em função do diagrama de Pareto e da superfície de resposta Figura 23, obteve-se a resposta do software Statistica® quanto às condições ótimas previstas. A Tabela 9 apresenta-se os valores críticos calculados de modo a definir aqueles que seriam ideais para a reação utilizando SZCRA.

Tabela 9 - Proporções ótimas para as condições reacionais para um teor de éster previsto de 85,26%

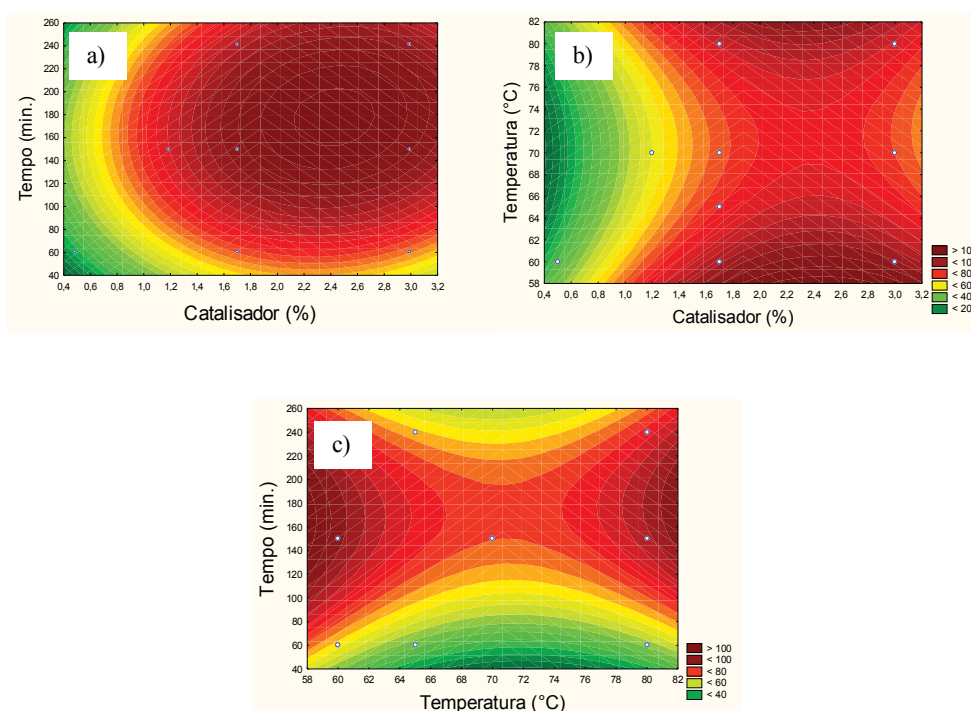
	<b>Min</b>	<b>Ideal</b>	<b>Max</b>
<b>Catalisador (%)</b>	0,5	2,4	3,0
<b>Temperatura (°C)</b>	60,0	71,2	80,0
<b>Tempo (min.)</b>	60	178	240

Fonte: Autor

Pela análise dos resultados, pode-se ver que é necessário um tempo maior que os 60 minutos convencionais da catálise homogênea para um maior rendimento. O tempo de reação de 180 minutos é suficiente para uma alta conversão de modo a não serem necessárias 4 horas de reação, que foi o maior tempo utilizado nos experimentos do planejamento. A quantidade de catalisador de 0,5 % não apresenta conversão expressiva, sendo necessário usar uma quantidade da ordem de 2,5% para obter uma boa conversão. Isso já era esperado, pois os trabalhos publicados com catalisadores heterogêneos raramente relatam uso de menos que 3% em relação ao óleo.

Entretanto, analisando detalhadamente as condições ótimas definidas pelo software em comparação com os resultados da Tabela 3. Uma forma mais clara de visualizar a influência de cada par de parâmetros é através das curvas de contorno apresentada abaixo (Figuras 24a, 24b e 24c).

Figura 24 - Curva de contorno dos parâmetros otimizados analisados entre si: a) tempo versus catalisador com temperatura fixa em 69 °C; b) temperatura versus catalisador com tempo fixo em 150 minutos e c) tempo versus temperatura com massa de catalisador fixa em 1,78%.



Fonte: Autor

Na Figura 24a, fixando a temperatura ótima de 69 °C observa-se o comportamento do teor de éster com a variação de tempo e massa de catalisador. De fato as melhores condições são esperadas estar na região de vermelho mais escuro, ou seja, catalisador não menos que 1,8 e não necessariamente mais que 2,8% m/m; Um tempo entre 120 e 200 minutos seria o ideal.

De forma similar, pode-se observar na curva da Figura 24b (temperatura versus massa de catalisador), que fixando o tempo reacional em 150 minutos, a variação da massa de catalisador permanece no mesmo intervalo e a temperatura apresenta duas regiões de máximo, teóricas, que seriam entre 58 e 62 °C e outra a partir de 78 até 82 °C.

Na Figura 24c, onde se tomou a massa de catalisador de 1,78% m/m como fixa, e analisou-se a relação entre temperatura e tempo, o teor de éster também se apresentou em duas regiões em termos de região ótima esperada para a temperatura.

Uma consideração deve ser feita quanto à temperatura, pois as reações que ocorreram a 80 °C deveriam ter apresentado resultados tão bons quanto aquelas que ocorreram a 60 °C, mas isso não aconteceu. Isso provavelmente ocorreu devido à evaporação de parte do álcool, mesmo tendo fechado todas as bocas do balão e usado um sistema de refluxo, parte do álcool evaporou através do condensador. Essa observação experimental sem dúvida encerra a questão de qual intervalo utilizar, pois, além de não ser realmente eficiente para esta reação, a demanda energética para emprego dessa temperatura num processo seria muito maior que para se trabalhar com temperaturas na faixa de 60 °C.

Fazendo uma releitura das condições críticas, verifica-se que de fato 72 °C não é a melhor temperatura a ser trabalhada e, dado seu peso na otimização, é recomendado trabalhar com reações a 60 °C. Como a quantidade de catalisador foi a componente de maior influência, optou-se por trabalhar com 2,4%, como recomendado. O tempo de 180 minutos, recomendado, deve ser reconsiderado, pois as análises das curvas de contorno mostram que 140 minutos seriam igualmente eficientes. Isso economizaria mais de 22% do tempo de processo.

A partir dos resultados obtidos, foi realizado outro planejamento envolvendo apenas quantidade de catalisador e razão molar álcool:óleo. Foram adotados três níveis para cinco experimentos sendo um ponto central. Nesta oportunidade foi estudado o tempo reacional em dois níveis, pois foram coletadas amostras em dois tempos de reação de acordo com a Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados em teor de éster dos experimentos planejados.

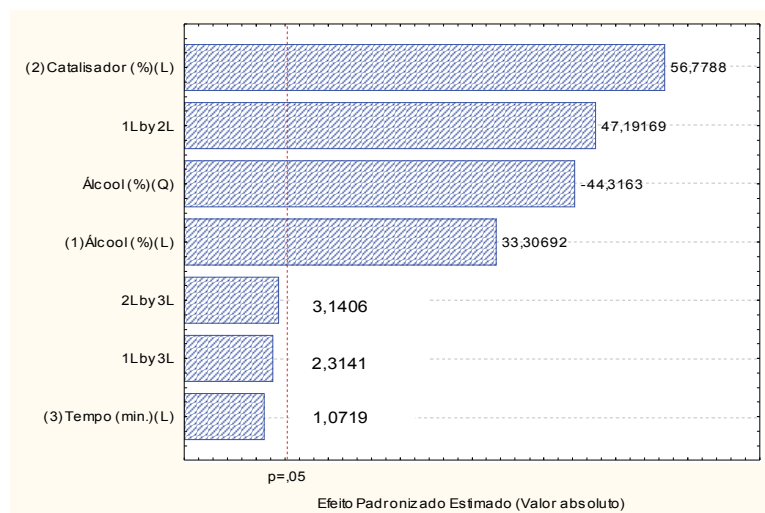
Experimento	Álcool (%)	Catalisador (%)	Tempo (min.)	Teor de éster (%)
01	20	2	140	46,2
			180	43,0
02	20	4	140	49,4
			180	51,4
03	80	2	140	35,7
			180	36,7
04	80	4	140	97,4
			180	100,8
05	50	3	140	87,7
			180	87,4

Fonte: Autor

Nessa etapa, os parâmetros de variância ANOVA demonstraram muito bom ajuste para o planejamento uma vez que apresentou  $R^2 = 0,9997$ . O peso das variáveis e seu comportamento foram analisados pelo gráfico de Pareto, por superfícies de resposta e por curvas de contorno.

O diagrama de Pareto (Figura 25) mostra que a variável que apresenta maior peso continua sendo a massa de catalisador, porém a quantidade percentual de álcool utilizada também tem grande peso na eficiência da reação. O tempo de reação realmente não se pronunciou como importante parâmetro a ser melhorado nas condições de reação sendo aquela que apresentou menor peso, segundo o diagrama de Pareto.

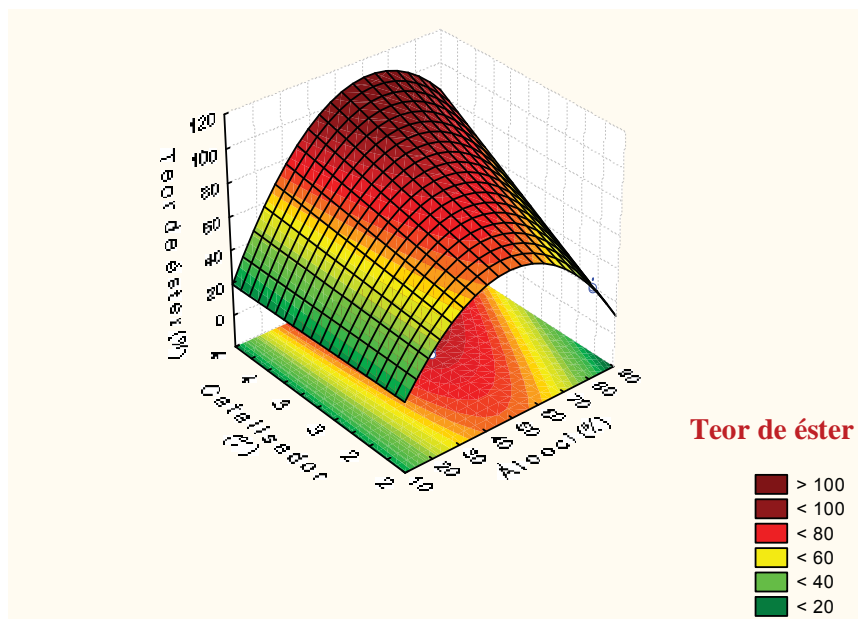
Figura 25 - Gráfico de Pareto da planejamento para otimização das variáveis: álcool, catalisador e tempo de reação..



Fonte: Autor

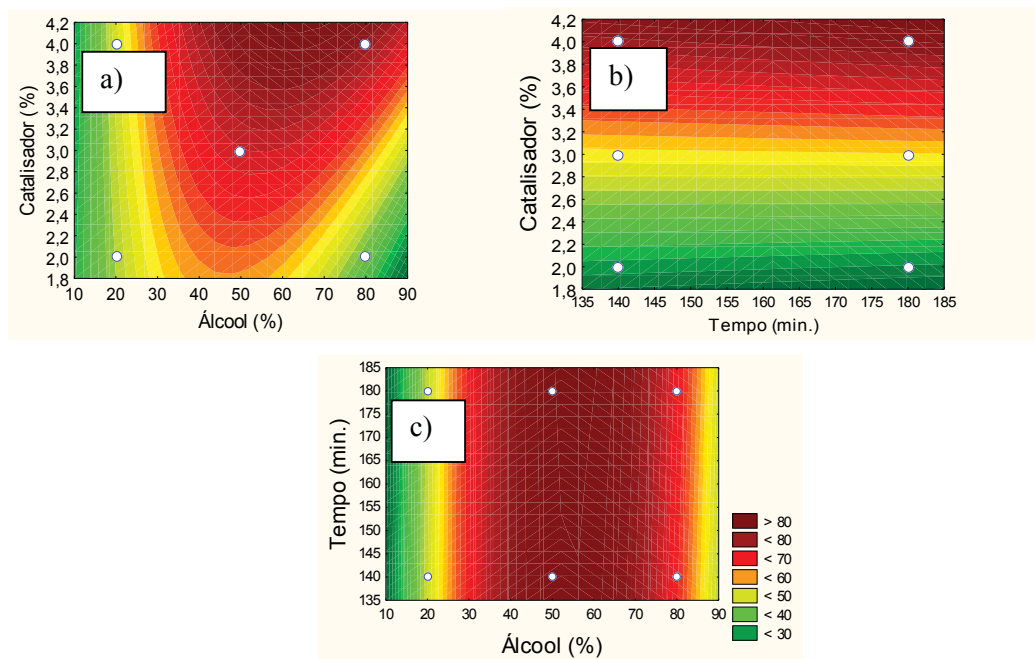
Analisando a superfície de resposta obtida para tempo de reação de 160 minutos, Figura 26, pode-se notar que as melhores condições, localizados na região vermelho-escura, tenderam a 100% em ésteres. Nas curvas de contorno é possível visualizar cada interação mais nitidamente (Figura 27).

Figura 26 - Superfície de resposta do teor de éster em função da % de álcool e catalisador a 160 minutos.



Fonte: Autor

Figura 27 - Curva de contorno do teor de éster em função de: a) % de catalisador versus álcool com 160 minutos de reação; b) % de catalisador em função do tempo a 50% em álcool e c) tempo versus % de álcool com 3% de catalisador constante.



Fonte: Autor

Com base nas curvas de contorno pode-se definir que o tempo não precisa ser maior que 140 minutos, uma vez que nas Figuras 27b) e c) comportam-se como uma constante em termos de teor de éster. Todavia, em relação ao planejamento inicial este parâmetro é otimizado pois reduz-se de 180 para 140 minutos de reação. Uma economia de 22%, aproximadamente. As porcentagens de álcool e catalisador, como observado nos diagrama de Pareto, são as variáveis a serem definidas e melhoradas. Na Figura 27a), pode-se observar que porcentagens de álcool entre 40 e 50% são suficientes para alcançar teor de éster maior que 90%. Analisando 27 c) fica claro que 47% pode ser tomado como valor ótimo. Quanto à massa de catalisador a ser utilizada, a região de 3,8% na Figura 27a) apresenta-se como a fronteira entre a região de 100 e 80%.

Desta forma, os valores dos parâmetros otimizados definem as condições reacionais mais eficientes para emprego de SZCRA como se seguem:

- Massa de catalisador = 3,8%
- Massa de álcool = 47%
- Temperatura = 60 °C
- Tempo de reação = 140 minutos

Parâmetros como tempo de reação e quantidade de catalisador estão também atrelados a pontos não considerados pelo planejamento. O tipo de agitação e reator são fatores que muito alteram a cinética reacional. Esses dois parâmetros foram estudados num sistema de reator especial OBR considerado mais adiante no trabalho.

#### **4.5. Reuso e reativação de SZCRA**

O estudo de reuso da matriz SZCRA realizado em duas condições, utilizando o catalisador recuperado e utilizando somente o metanol da lavagem, mostrou que a vida útil do catalisador é maior se ele não entrar no meio reacional propriamente, como se vê na Tabela 11.

Tabela 11 – Testes de reuso de SZCRA

Catalisador	Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm} \times 10$ )	% Ester
Metanol 1ª lav	1280	98,4
Metanol 2ª lav	555	89,5
Metanol 3ª lav	300	36,4
Metanol 4ª lav	156	2,9
SZCRA recuperado	58	8,6

Alguns testes, com uso de bases fortes e calcinação, foram feitos no sentido de reativar o catalisador recuperado, mas os resultados não foram significativos, para nenhum deles a condutividade alcançou mais do que 50  $\mu\text{S}/\text{cm} \times 10$ . Estudos de superfície do material serão necessários para o desenvolvimento de estratégias eficientes de reativação da matriz SZCRA.

#### **4.6.Caracterização do biodiesel segundo parâmetros da ANP**

Acertadas as condições de reação a serem empregadas para a síntese de biodiesel utilizando SZCRA como catalisador, avaliam-se os parâmetros de qualidade desse biodiesel em relação à legislação brasileira. Uma comparação com biodieseis modelo, sintetizados por rota alcalina homogênea, foi feita a fim de se estabelecer um paralelo entre ambas as rotas de síntese. A Tabela 12 apresenta os parâmetros, as unidades, os limites permitidos, os métodos normatizados e os valores obtidos para os biodieseis modelo e o Bio-SZCRA.



Tabela 12 - Parâmetros, unidades, limites permitidos, métodos normatizados e valores obtidos para os biodieseis modelo e Bio-SZCRA.

Característica	Unidade	Limite ANP	Método	Biodieseis	
				Modelo	Bio-SZCRA
Aspecto	-	LII*	Visual	LII	LII
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900	ASTM D4052	881	871
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	ASTM D445	4,3	4,7
Teor de Água, máx.	mg/kg	380	ASTM 6304	183	271
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	ASTM D93	177,0	176,5
Teor de éster, mín	% massa	96,5	EN 14103	100	96,7
Resíduo de carbono	% massa	0,050	ASTM D4530	0,000	0,20
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C,	-	1	ASTM D130	1 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup>
Ponto de entupimento de filtro a frio, max.	°C	5 a 19*	ASTM D6371	-2	-3
Metanol ou Etanol, max.	% massa	0,20	EN 14110	0,00	<0,01
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	ASTM D664	0,12	0,13
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	EN 14111	118	127
Estabilidade à oxid. a 110 °C, mín.	horas	6	EN 14112	2,4	2,0

Fonte: Autor

\*Depende da região de uso.

Praticamente todas as características do biodiesel apresentam-se de acordo com os limites previstos e estabelecidos pela Resolução 14/2012 da ANP, assim como o biodiesel modelo. Isto mostra que as condições de síntese e purificação foram eficientes e viáveis. Fato este que já era esperado uma vez que estas condições e procedimentos já se mostraram eficientes para a síntese do biodiesel modelo.

O Resíduo de carbono é um parâmetro que ficou fora do limite e pode ser consequência da interferência de resíduos de catalisador na combustão do biodiesel. Problema

que pode ser resolvido pela melhor purificação do biodiesel final ou com a suportação do catalisador em substrato, que o remova mais eficientemente do meio reacional.

A Estabilidade Oxidativa é um parâmetro em destaque pelo fato de apresentar-se não conforme com o limite mínimo de 6,0 horas. Os resultados obtidos, 2,4 horas para o biodiesel modelo e 2,0 horas para o BioSZCRA, refletem a instabilidade oxidativa da amostra em virtude de seu grau de insaturação. Índice de iodo de aproximadamente 118 g/100g denuncia esse elevado grau de insaturação. Esses valores são normais e esperados quando se trabalha com óleos majoritariamente oléicos, como soja, por isso é necessário adicionar um aditivo antioxidante ao biodiesel pronto. Há uma variedade de antioxidantes comerciais que elevam a estabilidade oxidativa a patamares superiores ao limite da Resolução 14/2012, todavia não se utilizou nenhum deles nos biodieseis deste trabalho.

Apenas um esclarecimento deve ser feito quanto ao teor de éster, pois para o biodiesel metílico seu valor excede 100%. Isto seria impossível se não fosse considerado o erro inerente ao método. A EN 14103 prevê, por exemplo, que a repetibilidade do método é de 1,6% e a reprodutibilidade 3,1%. Desta forma, 96,7% de teor de éster para o biodiesel SZCRA, estatisticamente, deve ser considerado um valor no intervalo de 95,1 a 98,3%. O mesmo cálculo e raciocínio devem ser aplicados ao biodiesel metílico.

#### **4.6.1. ICP – Análise química quanto a presença de Sr e Zr**

A presença de íons metálicos Sr e Zr, da matriz da perovskita, no biodiesel foi monitorada, pois como não se trabalha com catalisadores a base de sódio ou potássio estes dois devem ser preteridos em termos de análise. Adicionalmente, estrôncio e zircônio sim devem ser monitorados. Esses metais são monitorados, devido o catalisador utilizado ser baseado nesses metais e poder haver resíduos no produto final.

Os resultados obtidos na análise química do biodiesel sintetizado utilizando SZCRA são apresentados na Tabela 13. A concentração de estrôncio foi muito maior que a de zircônio. Isso pode se dever à lixiviação de componentes de superfície não solidificados na estrutura da perovskita. Carbonato de estrôncio e/ou hidróxido de estrôncio são alguns dos materiais que podem ser formados a partir da interação do catalisador com o ar atmosférico tanto durante a síntese do catalisador quanto durante sua estocagem por tempo prolongado (DINESCU e PREDA, 1973; LUTZ *et al.*, 1981; TEJUCA *et al.*, 1989; ROQUE-MALHERBE, 2009).

Tabela 13 - Quantidade de estrôncio e zircônio determinados no biodiesel digerido e medidos por ICP-AES.

Elemento	Branco	SZCRA
Zr (ppm)	<0,93	<0,93
Sr (ppm)	<0,58	623

Fonte: Autor

Como a amostra precisou ser diluída durante o procedimento de digestão, fez-se necessário um cálculo para obter a concentração na amostra pura. Para isto, utilizou-se a expressão abaixo para fazer esse cálculo.

$$C_{\text{final}} = [C_{\text{ICP}} \times \text{Volume preparado (mL)}] / m_{\text{(amostra em gramas)}}$$

Numa amostra de 215,4 mg de biodiesel purificado foram detectadas mais de 600 ppm de estrôncio enquanto que para o zircônio não se detectou sequer a 1,0 ppm. É previsível que o zircônio como formador de rede cristalina tenha se estabelecido completamente na matriz de modo a não interagir com o meio e dela se liberar.

Quanto à presença de metais em combustíveis para motores do ciclo diesel, estudos de combustíveis contendo Mg, Mo, Ni, Mn e Fe como aditivos avaliaram suas características e performance na combustão interna (KESKIN *et al.*, 2007; 2008; KANNAN *et al.*, 2011). Em geral, o estudo citado observou uma melhora de propriedades como ponto de fulgor, ponto de entupimento e viscosidade do combustível ao tempo que a performance do motor diesel não sofreu alterações significativas a não ser pela melhora na qualidade dos gases de exaustão (CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>). Emissão de CO e opacidade da fumaça diminuíram significativamente (56 e 30%, respectivamente) (KESKIN *et al.*, 2008).

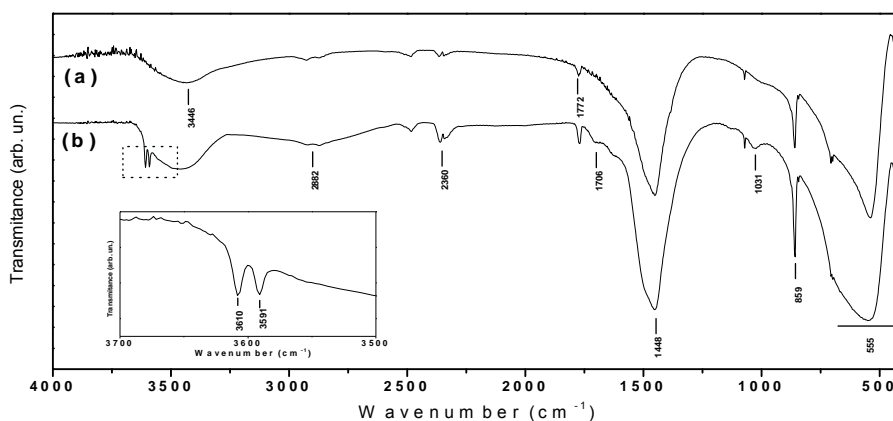
#### 4.7. Caracterização de SZCRA

Feitos os ajustes nas condições de síntese do catalisador e da reação de produção de biodiesel, focou-se o trabalho num estudo de caracterização mais detalhado e aprofundado somente no catalisador cataliticamente ativo e, em alguns casos, o SZCRB é utilizado como referência de material inativo para uma melhor comparação e entendimento. Objetivou-se estabelecer os princípios que norteiam sua atividade e assim buscar condições de reativação e reuso.

#### 4.7.1. Espectroscopia no Infravermelho - IV

As análises de infravermelho foram importantes para identificar a contribuição composicional de compostos oriundos de resíduos reacionais. Alguns resíduos orgânicos promoveram a formação de grupos funcionais que tornaram o perfil desse espectro bastante rico em bandas, considerando que se trata de um composto inorgânico tratado a altas temperaturas. Ambos os espectros de SZCRA e SZCRB, obtidos em pastilhas de KBr, são apresentados na Figura 28.

Figura 28 – Espectro de FTIR das amostras de (a) SZCRB e (b) SZCRA obtidos em pastilhas de KBr. O detalhe mostra a região destacada no espectro de SZCRA, b).



Fonte: Autor

As bandas apresentadas nos espectros acima na região entre  $500\text{ cm}^{-1}$  e  $650\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a ligações metal-oxigênio que absorvem nessa faixa de energia (LUTZ *et al.*, 1981). Bandas vibracionais devidas às ligações de Zr e Sr com oxigênio apresentam energias similares e apresentam-se próximas no espectro. Desta forma, as vibrações referentes a estrutura perovskitas, SZO, apresentam-se como bandas sobrepostas na região das bandas de M-O, resultando em uma banda forte e larga em torno de  $600\text{ cm}^{-1}$ . Uma importante banda aparece em  $1440\text{ cm}^{-1}$  e é atribuída ao grupo carbonato (BACCE *et al.*, 2001). De acordo com os resultados de DRX, a presença de grupos carbonato é esperada nas amostras de SZCRB, pois o pico referente a carbonato é bastante intenso ao tempo que é muito menos pronunciada em SZCRA, após tratamento a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Com já mencionado, a técnica de DRX não é eficiente para avaliar a presença de estruturas não cristalinas, principalmente quando os compostos podem estar somente na superfície da amostra. A espectroscopia de infravermelho é muito mais sensível para identificar estes compostos/fases, mas não é possível medir a diferença do conteúdo de

carbonato entre SZCRA e SZCRB por essas análises. Além disso, embora não haja um resultado conclusivo, os grupos carbonatos nas amostras de SZCRA são formados, aparentemente, devido a adsorção de CO<sub>2</sub> na superfície do catalisador enquanto que em SZCRB este composto parece fazer parte da estrutura do material. Ambos os espectros de SZ apresentam uma banda larga por volta de 3500 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento O-H de grupos hidroxila devidos à água de hidratação. Para amostras de SZCRA, duas bandas finas localizadas em 3610 cm<sup>-1</sup> e 3591 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, são atribuídas ao estiramento vibracional de íons hidróxidos não ligados, chamados íons OH livres (LUTZ *et al.*, 1981; SILVERSTEIN e WEBSTER, 1997). A presença dessas duas bandas nesta região sugere, ao menos, dois diferentes sítios de coordenação para o íon -OH livre na estrutura do catalisador, provavelmente relacionados à coordenação na superfície. Estas bandas associadas com a banda por volta de 2880 cm<sup>-1</sup>, atribuídas a deformação de água, da água de cristalização presa na estrutura do sólido, corroboram com os resultados de DRX quanto à formação da fase Sr(OH)<sub>2</sub> nesta amostra. Esta fase pode ser atribuída à temperatura de calcinação de acordo com Dinescu e Preda, (1973). O Quadro 4 apresenta uma compilação das principais bandas aqui apresentadas e discutidas.

Quadro 4 - Principais bandas são encontradas nos espectros de infravermelho de SZCRA e SZCRB

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
577	Banda larga com ombro – sobreposição de varias bandas. Ligação metal-oxigênio (Sr-O; Zr-O) <sup>a</sup>
860	Ligação metal-oxigênio (Zr-O) <sup>a</sup>
1031	Vibração O-C ou -OH <sup>b</sup> livre
1453	Estiramento de carbonato de estrôncio (CO) + deformação (OCO) <sup>c</sup>
1558	Estiramento grupo nitro <sup>d</sup>
1709	Deformação de H <sub>2</sub> O associado com Sr(OH) <sub>2</sub> <sup>a</sup>
2885	Deformação de H <sub>2</sub> O associado com Sr(OH) <sub>2</sub> <sup>a</sup>
3500	Estiramento de água <sup>a</sup> e deformação de N residual de sais de nitrato <sup>b</sup>
3591	<sup>-</sup> OH livre <sup>a,b</sup>
3610	Deformação de <sup>-</sup> OH livre <sup>a,b</sup>

a- LUTZ *et al.*, (1981); b- SILVERSTEIN e WEBSTER, (1997); c- BACCE *et al.*, (2001); d- LOPES e FASCIO, (2004)

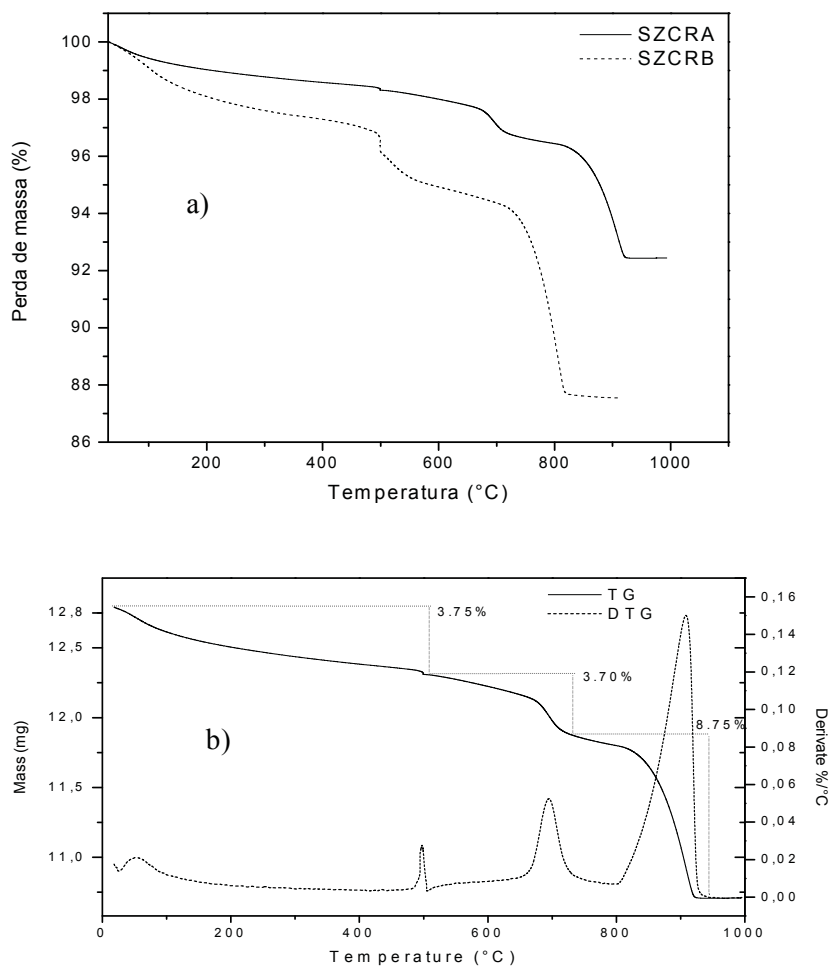
Aparentemente, a rota de síntese de SZCRA levou à formação de uma estrutura de zirconato de estrôncio com alguma quantidade de água de cristalização e menos susceptível à adsorção de CO<sub>2</sub>, permitindo a presença de íons –OH livres na estrutura. Este conjunto de características figuram como responsáveis pela alta atividade catalítica de SZCRA em comparação com SZCRB que não apresentou atividade, embora sintetizado por metodologia muito similar. As influências do carbonato e dos íons –OH livres e sua relação com a atividade catalítica serão mais profundamente investigados em tópicos futuros no sentido de avaliar o mecanismo envolvido nessa reação de transesterificação.

#### **4.7.2. Análise termogravimétrica - TG**

As análises termogravimétricas foram feitas utilizando os catalisadores SZCRB e SZCRA a partir de 30 °C até estabilizar a perda de massa. A Figura 29 apresenta ambos os termogramas obtidos.

O perfil de decomposição observado apresenta perdas de massa de diferentes magnitudes, mas num mesmo padrão. As primeiras perdas de massa ocorridas entre 30 e 500 °C são atribuídas a perda de água e alguns resíduos orgânicos como ácido cítrico. Estas perdas referem-se a, aproximadamente, 3,75% para SZCRA e 3,3% para SZCRB. A segunda faixa de perdas de massa ocorre entre 500 e 750 °C para SZCRA (3,7%) e entre 500 e 730 °C para SZCRB (2,68%), que são atribuídas a perda de água de cristalização, liberação de CO<sub>2</sub> (D'ASSUNÇÃO et al., 1989), perdas de grupos hidroxila estrutural e resíduos orgânicos não eliminados nas estágios anteriores. A maior perda de massa ocorre após 730 °C e finaliza por volta de 900 °C que corresponde a 6,49% para SZCRB. Uma percentual um pouco maior é eliminado da massa total de SZCRA, 8,75% é perdido até 900 °C. Nessa temperatura é eliminada grande parte do carbonato ainda presente no material que pode ser corroborado pelos DRX da seção 4.6.6.1 deste trabalho. Acima de 900 °C não se observou nenhuma perda de massa para nenhum dos catalisadores, o que sugere a estabilização da fase zirconato de estrôncio (DE LIGNY e RICHET, 1996).

Figura 29 - Curva de decomposição térmica de SZCRB and SZCRA. a) comparação das curvas e b) curva decomposicional de SZCRA com DTG.



Fonte: Autor

Sucessivas perdas de água vem confirmar o que foi previsto quanto a presença de compostos hidroxilados na matriz do zirconato mesmo a altas temperaturas de calcinação. Dinescu e Preda, (1973) investigaram a decomposição térmica do sistema SrO-H<sub>2</sub>O e verificaram que SrO se formou já a partir de 700 °C, entretanto a absorção de moléculas de água leva à formação de hidróxido de estrôncio novamente. Desta forma, a estabilização da fase hidróxido de estrôncio pode ser atribuída à baixa energia necessária para tal, assim como à calcinação em atmosfera não controlada.

### 4.7.3. Análise de superfície por adsorção de nitrogênio – BET e BJH

As análises por adsorção de nitrogênio, utilizando as metodologias BET e BJH, permitiram caracterizar a amostra SZCRA quanto à sua área superficial e estrutura porosa. A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos para estas propriedades. A área superficial do catalisador é um parâmetro que resume as principais características de textura do material, pois ela leva em conta toda a área potencialmente disponível para interação com reagentes e, por conseguinte, promoção da catálise propriamente.

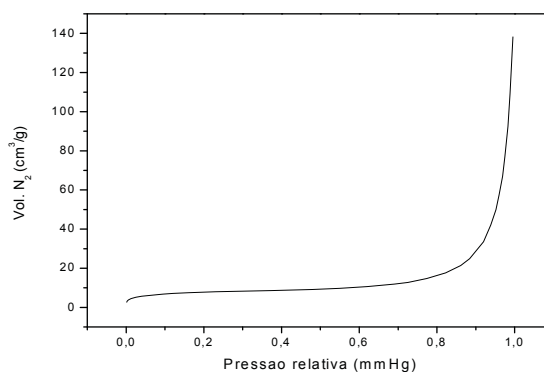
Tabela 14 - Características porosas de SZCRA determinadas com o uso de adsorção de N<sub>2</sub>.

Análise	Resultado
Área superficial (BET) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	27
Volume de poro (BJH) (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,21
Tamanho médio de poro (BET) (Å)	395

Fonte: Autor

A Figura 30 apresenta a isoterma de adsorção de nitrogênio na superfície da amostra SZCRA até seu máximo de volume por grama em função da pressão relativa. Apresenta-se na Figura 31 o gráfico da área superficial em função da pressão relativa.

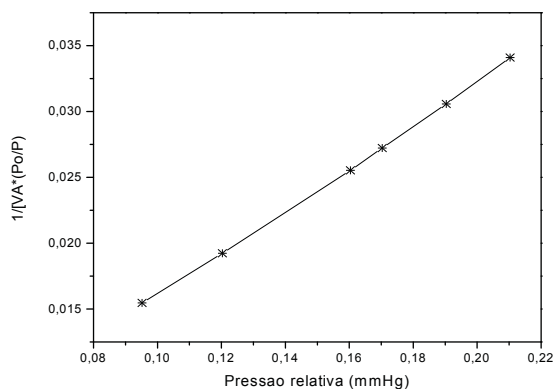
Figura 30 - Isotherma de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K amostras de SZCRA.



Fonte: Autor



Figura 31 - Gráfico da área superficial por BET.



Fonte: Autor

Apesar de sua importância, dependendo do tipo de reagente envolvido, a área superficial pode não ser suficiente para justificar uma boa ou má atividade catalítica de um material. Endalew et al, (2011) obtiveram conversão da ordem de 90% em ésteres para um sólido (A) de área superficial 2,09 m<sup>2</sup>/g ao mesmo tempo que outro material (B) com 105 m<sup>2</sup>/g não ultrapassou 15%. Um tamanho de poro adequado pode significar muito mais que uma grande área superficial, pois moléculas grandes dependem desse espaço para acessar os sítios catalíticos da superfície do catalisador. Os materiais (A) e (B) apresentaram diâmetro de poro da ordem de 290 e 86 Å, respectivamente.

A Tabela 15 apresenta os limites de tamanhos de poros através do qual se pode classificar a amostra SZCRA como mesoporosa,  $\cong 395$  Å. Essa classe de material é a mais comumente empregada na catálise da transesterificação, pois essa porosidade permite a permeação de moléculas grandes, com glicerídeos, até os sítios catalíticos não dispostos na superfície do material.

Tabela 15 - Classificação dos poros segundo seu diâmetro

Classificação	Diâmetro de poro (Å)
Microporo	$\phi < 20$
Mesoporo	$20 < \phi < 500$
Macroporo	$\phi > 500$

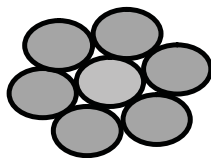
Fonte: (GREGG e SING, 1982)

A estrutura porosa se divide em dois tipos, segundo Teixeira, (2001). O primeiro tipo se constitui de espaços existentes entre as partículas primárias de um sólido quando estas se

encontram ligadas pela ação de forças de superfície, formando agregados ou aglomerados. Estes conjuntos de partículas são denominados partículas secundárias. O poros presentes entre as partículas secundárias aglomeradas também constituem esse tipo de poros. As características desse sistema de poros estão ligadas à forma e ao tamanho das partículas primárias e secundárias do sólido que o originou. As principais formas de partículas primárias são a esférica e a plana. A forma dos poros formados a partir da aglomeração dessas partículas será função da sua distribuição de tamanhos e da forma de empacotamento. O segundo tipo de porosidade é formado quando uma parte do sólido é removida, seja por um processo de solubilização parcial deste sólido, reações com formação e permeação de gases ou pela separação de fases durante o processo de síntese de um suporte. Estes dois tipos de porosidade são responsáveis pelos conceitos de área externa e interna (TEIXEIRA, 2001).

Na Figura 32 (GREGG e SING, 1982), observa-se o descrito anteriormente quanto à coordenação, ou arranjo, de partículas em torno uma das outras e os espaços deixados entre elas. Observando as micrografias de SZCRA, Figura 33 a), é possível notar que trata-se exatamente desse tipo de porosidade. Esses são os poros de que discutiu-se anteriormente e que perfazem a área superficial, mas podem não estar disponíveis para reação se os reagentes não conseguiram permeá-los.

Figura 32 - Poros em agregados constituídos de partículas esféricas. Uma central ladeada por outras 6.



Fonte: Gregg e Sing 1982.

De um material para outro, o aumento do diâmetro de poro pode reduzir a limitação de difusão da massa de triglicerídeo nos sítios catalíticos e melhorar a atividade do catalisador. Catalisadores termicamente estáveis podem tolerar o aumento da temperatura e assim um aumento do volume de poros e conseqüente aumento da eficiência catalítica (ENDALEW *et al.*, 2011a; b).

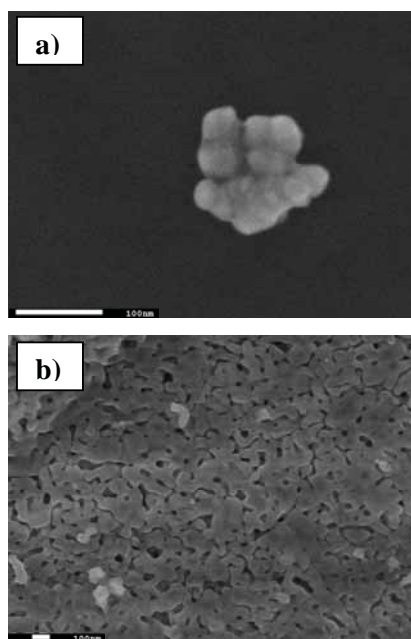
Alguns detalhes sobre a estrutura porosa e a textura da amostra SZCRA podem ser observados por Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

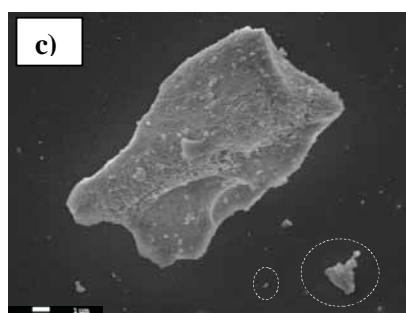
#### 4.7.4. Microscopia eletrônica de varredura – MEV-FEG

As micrografias de MEV da amostra SZCRA calcinada a 900 °C são mostradas na Figura 33a), b) e c) com magnitude de 5, 50 e 250 mil vezes, respectivamente. Na Figura 33a) pode ser verificado que as partículas têm predominante formato esférico e que o tamanho médio da partícula primária é de aproximadamente 40 nm.

A Figura 33b) trata-se da superfície de um grão de SZCRA, onde pode-se observar a ocorrência de coalescência de partículas, todavia com uma distribuição uniforme como pode ser visto na superfície do aglomerado. Essa formação ocorreu devido à sinterização provocada pela alta temperatura, formando inclusive aglomerados com diferentes formas e tamanhos. Na Figura 33c), observa-se a distribuição irregular do tamanho dos aglomerados em função, sobretudo, da amostra SZCRA não ter sido moída antes da análise. São encontrados aglomerados de dimensões desde 13,9  $\mu\text{m}$ , 2,5  $\mu\text{m}$  e 0,44  $\mu\text{m}$  (a principal mais as destacadas na Figura 33c)) dentre uma variedade. Após calcinado, o catalisador não recebeu nenhum tratamento, químico ou físico, para ser empregado na reação. Popa et al., (2002) já haviam verificado a ocorrência de sinterização nesse tipo de material.

Figura 33 - Micrografia por FEG de SZCRA calcinado a 900 °C com magnitude de a) 250 Kx, b) 50 Kx e c) 5 Kx.





Fonte: Autor

#### 4.7.5. Análise química por plasma indutivo acoplado (ICP) – SZCRA

O estudo químico foi realizado a fim de verificar a estequiometria dos metais no catalisador, assim como avaliar sua estabilidade após o uso na transesterificação. Quanto à esse aspecto, já com base nas análises do biodiesel sintetizado com SZCRA, sabe-se que houve alguma lixiviação de estrôncio. A concentração final de cada elemento nos catalisadores sólidos é apresentada na Tabela 16 em ppm e em % m/m, em comparação com uma amostra do branco.

Tabela 16 - Concentrações de estrôncio e zircônio em SZCRA novo (*in natura*) e usado (recuperado do meio reacional).

Elemento	Branco (ppm)	SZCRA novo %	SZCRA usado %
Zr	<0,025	28	25
Sr	<0,564	45	35

Fonte: Autor

Analisando a Tabela 16 pode-se notar que a presença de estrôncio no material *in natura* é em torno de 17% maior que a contribuição de zircônio. No material recuperado após a reação essa diferença diminui para aproximadamente 10%. Ou seja, foram perdidos 3% de zircônio e 10% de estrôncio, aproximadamente. Em números relativos, a proporção de Sr/Zr diminuiu de 1,62 para 1,41. O que demonstra a desestruturação de estrôncio na matriz da perovskita.

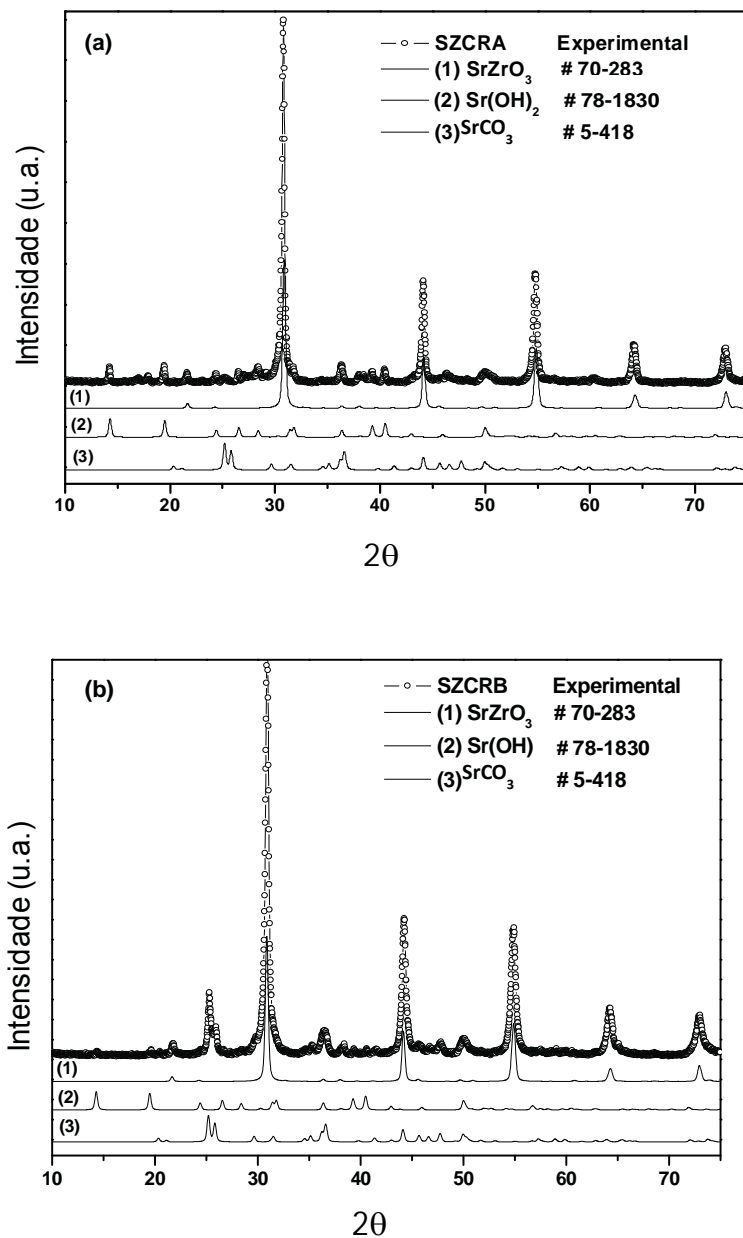
#### 4.7.6. Difração de raios X

O estudo aprofundado de SZCRA por difratometria de raios X pretendeu caracterizá-lo mais detalhadamente quanto a sua estrutura cristalográfica, assim como, elucidar a composição das fases cristalinas presentes na sua matriz, visando o esclarecimento do comportamento de sua atividade catalítica em função da rota de síntese. As composições das fases foram identificadas através da comparação com fichas padrão JCPDS e a, quantificação dessas fases, realizadas através de método de refinamento (Rietveld), assim como o estabelecimento de parâmetros de rede e tamanho de cristalito.

##### 4.7.6.1. Análise qualitativa - Identificação de fases majoritárias

As Figuras 34a) e b) apresentam os difratogramas de raios X das amostras de SZCRA e SZCRB sintetizadas pela rota citrato com calcinação em atmosfera não controlada a 900 °C. Nessas figuras pode-se observar claramente a formação da fase  $\text{SrZrO}_3$  após o tratamento térmico. A presença de citrato no meio reacional permitiu a complexação do metal durante a evaporação da água, bem como a formação de resina. O processo de queima da resina levou à difusão controlada do metal resultando em uma maior estabilização da fase óxido, que corresponde à fase ortorrômbica com grupamento espacial *Pbnm*, de acordo com a faixa de temperatura usada (PDF #70-283).

Figura 34 - Padrões de DRX das amostras a) SZCRA e b) SZCRB sintetizadas pela rota citrato e calcinadas a 900 °C. Os padrões de reflexão (JCPDS – PDF 70-283, 77-2336 e 5-418) também são apresentados em cada Figura.



Fonte: Autor

A análise qualitativa mostra que a fase zirconato ( $\text{SrZrO}_3$ ) foi majoritária, mas não a única em ambas as amostras. De fato, a amostra SZCRB mostrou a ocorrência de duas outras fases identificadas como carbonato de estrôncio ( $\text{SrCO}_3$ , PDF #5-418) e uma outra de hidróxido de estrôncio ( $\text{Sr(OH)}_2\text{H}_2\text{O}$ , PDF #78-1830). De maneira contrária, o SZCRA apresentou praticamente só a fase hidróxido de estrôncio como secundária, pois o pico

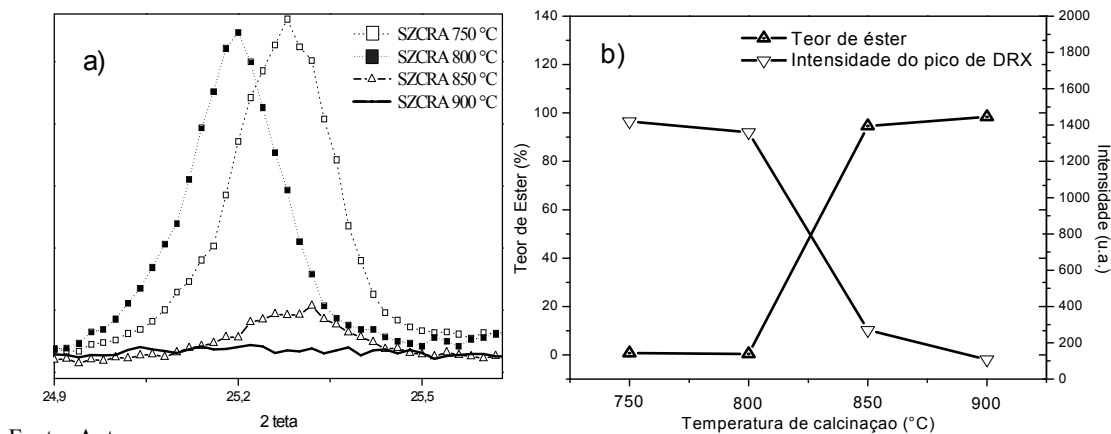
referente ao carbonato foi praticamente ausente nessa amostra. Uma vez que ambas as amostras apresentaram a fase zirconato como majoritária, mas somente SZCRA foi ativa para a transesterificação, estas amostras foram detalhadamente estudadas no sentido de se estabelecer uma compreensível justificativa para a atividade observada. Os óxidos de estrôncio e zircônio, como apresentado na revisão bibliográfica, apresentam boa atividade catalítica como catalisadores básico e ácido, respectivamente, por isso é importante destacar que as reflexões referentes a estes óxidos puros não foram observadas nas amostras calcinadas. Ou seja, a atividade não é conferida a eles. Todavia, somente após uma análise quantitativa e refinamento de fases, é que essas afirmações poderão de fato ser fundamentadas.

De acordo com a Figura 34 é possível identificar algumas diferenças entre os catalisadores SZCRA e SZCRB. Primeiramente, o pico que está na região de  $2\theta$  de  $25^\circ$  está bem forte e visível em SZCRB (Figura 34b), mas é praticamente ausente no difratograma da amostra SZCRA (Figura 34a). Este pico é atribuído à fase carbonato de estrôncio  $\text{SrCO}_3$  e é relatado por (ROBBINS *et al.*, 1995a), num estudo do comportamento do carbonato em fases perovskitas, que antes e após calcinação a  $950^\circ\text{C}$  é possível encontrar consideráveis quantidades de carbonato. Uma atmosfera não controlada durante a etapa de calcinação é uma das razões para a formação de carbonato. Como a rota citrato envolve várias reações químicas ao longo do processo de síntese, é possível que a fase óxido adsorva dióxido de carbono no sentido de estabilizar a estrutura (FUMO *et al.*, 1997).

Se o óxido recém-formado da reação de decomposição não reage imediatamente para estabilizar a estrutura desejada, mas combina-se com  $\text{CO}_2$  atmosférico, será formado um produto final estável que terá uma fase carbonato.

Para avaliar a influência do carbonato na atividade da matriz SZO foram realizados experimentos em que o precursor de SZCRA foi calcinado a  $750$ ,  $800$ ,  $850$  e  $900^\circ\text{C}$  e a presença de carbonato foi monitorada usando a intensidade das reflexões de raios X. A Figura 35 mostra a) região do DRX analisada apenas para a faixa  $2\theta$  de  $24,9$  a  $25,5^\circ$  e b) uma comparação da intensidade desse pico com o teor de éster do produto reacional da reação em que estes foram utilizados. O DRX mostra que a intensidade do pico referente à fase carbonato diminui à medida que a temperatura de calcinação aumenta.

**Figura 35** - a) Difratograma de raios X da faixa  $2\theta$  de 24,9 a 25,5° e b) Curva comparativa do teor de éster e intensidade do pico do carbonato das amostras dos catalisadores calcinados a 750, 800, 850 e 900 °C.



Fonte: Autor

A intensidade do pico de carbonato presente nas amostras de SZCRA 750 °C e SZCRA 800 °C é bastante similar à aquela observada em SZCRB, que não apresentou atividade catalítica. O teor de éster de seus testes em reação podem ser considerado insignificante uma vez que a repetibilidade do método de análise cromatográfica é o mesmo observado no rendimento em ésteres obtido, ou seja, 1,6%. Na Figura 35a) pode-se observar que a intensidade dos picos de carbonato dessas duas amostras é praticamente a mesma. Na amostra calcinada a 850 °C foi observada grande redução da intensidade daquele pico e ao mesmo tempo um expressivo aumento do teor de éster no produto reacional. Quando a temperatura de calcinação alcançou 850 °C foi obtido 95% em ésteres, mas somente quando alcançou 900 °C e o pico de carbonato praticamente desapareceu é que se obteve o melhor resultado catalítico da série, ou seja uma conversão de 98% para a transesterificação utilizando SZCRA.

Além da ausência de carbonato na amostra de SZCRA calcinada a 900 °C, nesta temperatura foi também observada a presença de uma fase de hidróxido de estrôncio  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ . O carbonato do metal provavelmente foi formado na superfície do óxido devido à adsorção de moléculas de  $\text{CO}_2$  do ar. Na ausência de carbonatos, alguns átomos de oxigênio superficiais podem adsorver água e levar à formação do hidróxido citado. Este tipo de reação de hidratação pode ocorrer na superfície do óxido, mas estas moléculas de água podem também estar difundidas através das primeiras camadas de átomos resultando em água estrutural na matriz da perovskita. Lutz *et al.*, (1981) discutiram sobre a água de cristalização em compostos de estrôncio e bário em seu trabalho. O refinamento de Rietveld e outras caracterizações podem ser úteis na identificação e quantificação de cada uma dessas fases

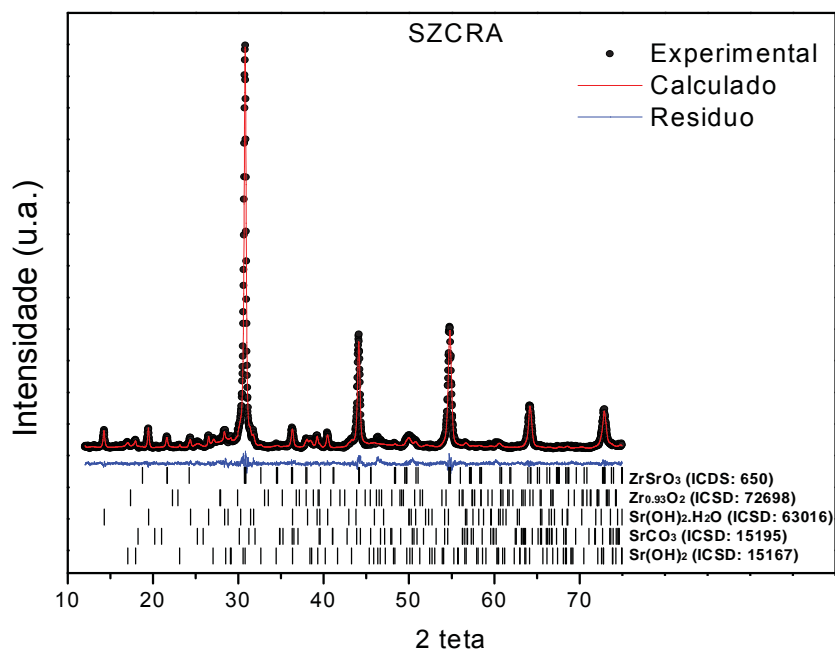


presentes no catalisador e assim dar uma direção para uma explicação mais sustentada quanto à atividade de SZCRA na transesterificação.

#### 4.7.6.2. Refinamento de difratogramas pelo método de Rietveld

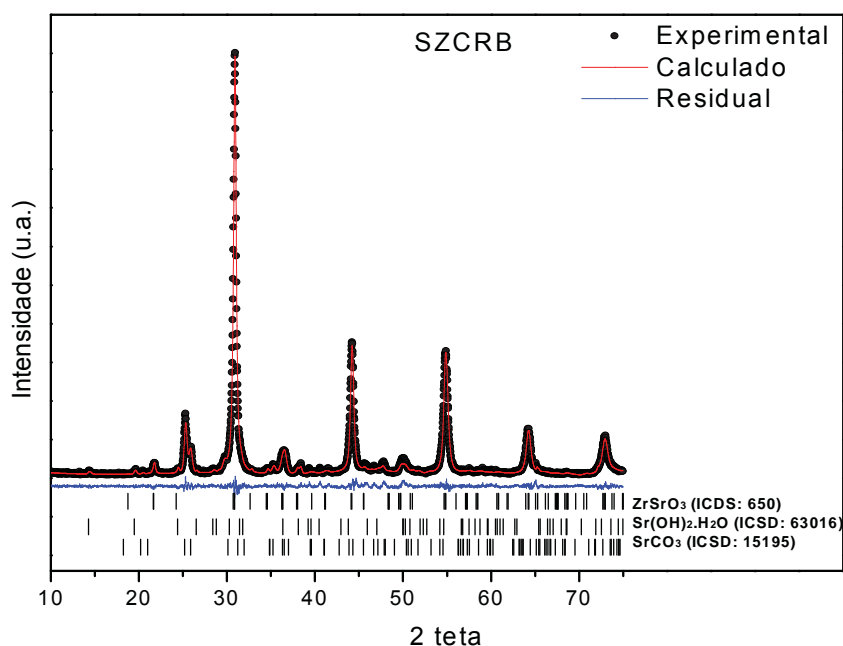
O refinamento de fases utilizando o método Rietveld foi realizado para as amostras SZCRA e SZCRB a fim de quantificar as fases presentes. Na evolução do refinamento foram identificadas de fato as fases observadas no tratamento qualitativo, todavia com o detalhamento do estudo a fase hidróxido de estrôncio foi identificada em duas condições: desidratada ( $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ) e monohidratada ( $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Uma outra fase foi também identificada na matriz: o óxido de zircônio não estequiométrico ( $\text{Zr}_{0,93}\text{O}_2$ ) foi também quantificado na composição de SZCRA, como apresentado na Figura 36, na qual são resumidos os dados gerados pelo refinamento.

Figura 36 – Difratograma de SZCRA refinado com as fases quantificadas e o resíduo restante.



Quanto à amostra SZCRB, nenhuma nova fase foi identificada. O zirconato, o carbonato e o hidróxido monohidratado foram as fases identificadas e quantificadas e apresentadas no difratograma refinado na Figura 37.

Figura 37 – Difratoograma de SZCRB refinado com as fases quantificadas e o resíduo restante.



Fonte: Autor

Na Tabela 17 tem-se a composição percentual de todas as fases identificadas e quantificadas pelo método Rietveld tanto para SZCRA quanto para SZCRB, assim como o ICSD utilizado como ficha padrão para cada fase. Logo abaixo da Tabela encontram-se os índices estatísticos de qualidade do refinamento.

Tabela 17 – Composição percentual das fases quantificadas em SZCRA e SZCRB.

Ficha ICSD-Fase	<sup>1</sup> SZCRA (%)	<sup>2</sup> SZCRB (%)
650-ICSD -ZrSrO <sub>3</sub>	50,99 +/- 0,009	41,91 +/- 0,0007
15195-ICSD -SrCO <sub>3</sub>	24,50 +/- 0,005	57,39 +/- 0,0024
63016-ICSD -Sr(OH) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	11,25 +/- 0,001	0,70 +/- 0,0002
15167-ICSD -Sr(OH) <sub>2</sub>	6,04 +/- 0,002	ND
72698-ICSD -Zr <sub>0,93</sub> O <sub>2</sub>	7,21 +/- 0,002	ND
<b>R<sub>wp</sub> (%)</b>	<b>12,12</b>	<b>10,10</b>

Fonte: Autor

<sup>1</sup> $\chi^2 = 1,849$ ;  $R_{wp} = 12,12\%$ ;  $R_p = 8,69\%$ ; <sup>2</sup> $\chi^2 = 1,824$ ;  $R_{wp} = 10,10\%$ ;  $R_p = 6,84\%$ .

Valores ideais  $\chi^2$  e  $R_{wp}$ :

- $\chi^2$  – é esperado, para um bom refinamento, valores próximos ou abaixo de 5.
- $R_{wp}$  – amostras com apenas uma fase < 10%; para amostras com duas ou mais fases  $10\% < R_{wp} < 20\%$ .

Valores de  $\chi^2$  e  $R_{wp}$  são parâmetros de referência para um refinamento bem ajustado. Para um  $\chi^2 < 2$  e  $R_{wp}$  menor que 15% tem-se credibilidade de um bom ajuste de refinamento estrutural. Para  $R_{wp}$  é usual encontrar valores entre 10 e 20%, sendo que um melhor ajuste produz um  $R_{wp}$  com valores menores. Esse parâmetro reflete um ajuste entre as fases do material e as fichas ICSD, assim quanto menos complexa for a matriz melhor será esse ajuste. Matrizes complexas como SZCRA tolerariam índices muito mais elevados, por isso os valores de 12 e 10% para  $R_{wp}$  com  $\chi^2$  sempre abaixo de 2 são muito bons e dão sustentação aos resultados.

O que se observa na matriz do material sintetizado é que a rota citrato em meio ácido, SZCRA, produziu um material composto de várias fases embora o zirconato seja a fase majoritária perfazendo aproximadamente 50% do material. A composição das fases de hidróxidos de estrôncio, mono e desidratado, na matriz tiveram contribuição de 11 e 6%, respectivamente, ou seja, a soma das fases hidróxido perfazem um total aproximado de 18% do total do material. A formação de carbonato de estrôncio foi na ordem de 24%. Em menor participação encontra-se a fase óxido de zircônio com 7,2% de contribuição. A ocorrência dessa fase é um referencial muito importante no que diz respeito à presença de sítios ácidos, que são eficientes catalisadores para reações ácidas.

Na matriz de SZCRB, obtida em meio neutro, a fase zirconato é um pouco menos pronunciada que em SZCRA, pois se apresentou na ordem de 42%. O que se observa é que houve uma formação intensa de carbonato em percentagem de 57%. Uma terceira fase em proporção de impureza e não tão expressiva foi identificada como sendo a fase hidratada do hidróxido de estrôncio na ordem de menos que 1,0%. Numericamente é um valor muito baixo para merecer confiança na quantificação, mas os picos em 14 e 17 ° 2 $\theta$  confirmam a real presença dessa fase e sustentam mais ainda a eficiência e qualidade do refinamento.

Avaliando a síntese enquanto via de produção de zirconato de estrôncio puro pode-se dizer que a rota citrato, nas condições utilizadas, não é uma opção eficiente para esse fim quer seja em meio ácido ou em pH ajustado. Todavia, a matriz complexa de SZCRA foi muito eficiente na catálise da transesterificação. Isso demanda um estudo da atividade de cada fase

isoladamente como catalisador a fim de verificar se há uma atividade isolada ou há uma ação sinérgica entre as fases. Quanto ao zirconato e carbonato de estrôncio puros não há registros de seu emprego ou atividade catalítica para esta reação. Isso é confirmado pelos resultados obtidos com o SZCRB.

O óxido de zircônio é conhecidamente ativo na catálise da transesterificação e esterificação ácida, devido seu caráter ácido. Todavia, a catálise ácida demanda condições reacionais muito mais energéticas do que as utilizadas para a matriz. A temperatura, por exemplo, deveria ser superior a 150 °C ao tempo que se trabalhou com a matriz a apenas 60 °C. A presença dessa fase, apesar das condições necessárias a sua atividade, vem atender às expectativas iniciais de se sintetizar um material com caráter anfótero, ou seja, que sirva à catálise de materiais graxos ácidos ao mesmo tempo que catalise a transesterificação de matérias graxas não ácidas. Um material com essas características pode ser empregado na transesterificação de óleos e gorduras de baixa qualidade e/ou com alta acidez. Óleos de fritura, óleos não refinados (pinhão-manso e alga) são exemplo de matéria-prima para a produção de biodiesel que carecem de catalisadores com essas características.

As fases hidróxido de estrôncio não são citadas como catalisadores, de acordo com revisão bibliográfica realizada. Desta forma, um estudo com essas fases deve orientar o entendimento de qual composto químico catalisa a reação. No capítulo 5 encontrar-se-á uma avaliação da atividade de cada uma das fases hidróxidos assim como do carbonato de estrôncio, nas mesmas condições em que se utilizou a catálise com as amostras SZCRA e SZCRB.

#### **4.7.6.3. Tamanho de cristalito das fases componentes de SZCRA e SZCRB.**

A partir dos difratogramas foram determinados o tamanho médio das partículas e os parâmetros de rede. O tamanho médio do cristalito para as amostras sintetizadas SZCRA e SZCRB foi calculado utilizando a largura máxima à meia altura das reflexões de interesse, aplicando-se a equação de Scherrer (Eq. 3), a qual depende da morfologia dos cristais e o comprimento de onda da radiação X e deve ser corrigido com relação ao alargamento instrumental (LANGFORD e WILSON, 1978). Os parâmetros de rede foram calculados a partir do refinamento. Há programas livres para refinamento, que o fazem a determinação do tamanho de cristalito pela comparação dos índices hkl dos padrões do banco de dados JCPDS com valores de  $2\theta$  encontrados nos difratogramas das amostras (HOLLAND e REDFERN, 1997).

Como os parâmetros de rede para cada fase são diferente de SZCRA para SZCRB, se faz necessário calcular o tamanho de cristalito para cada fase nos dois materiais. A Tabela 18 apresenta os valores de tamanho de cristalito e as deformações de todas as fases nas duas amostras.

Tabela 18 - Posição do pico principal, tamanho de cristalito e deformação de rede das fases componentes de SZCRA e SZCRB.

FASE	Posição do pico ( $^{\circ} 2 \theta$ )	Tamanho do cristalito ( $\tau$ ) (nm)	Deformação da rede ( $\epsilon$ ) (%)
<b>SZCRA</b>			
<b>SrZrO<sub>3</sub></b>	30,7630	35,56	0,37
<b>SrCO<sub>3</sub></b>	25,2037	19,09	0,83
<b>Sr(OH)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O</b>	14,2297	41,83	0,67
<b>Sr(OH)<sub>2</sub></b>	16,9788	19,52	1,20
<b>SZCRB</b>			
<b>SrZrO<sub>3</sub></b>	30,8864	26,17	0,50
<b>SrCO<sub>3</sub></b>	25,2985	26,55	0,60
<b>Sr(OH)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O</b>	14,3933	43,92	0,63

Fonte: Autor

As fases zirconato apresentaram tamanhos de cristalito semelhantes entre si, com diferença menor que 10 nanômetros. Comportamento semelhante ocorreu com o carbonato de estrôncio embora com diferença menor ainda, pois ficou em menos que 7 nm. A terceira fase comum aos dois materiais que é o hidróxido de estrôncio hidratado que apresentou tamanho de cristalito muito semelhante uma vez que a diferença foi de aproximadamente 2 nm apenas. Os resultados aqui apresentados são consonantes com aqueles oriundos das imagens de MEV, onde o tamanho de partícula foi medido na ordem 40 nm. O crescimento de cristais é um fenômeno de não-equilíbrio, por isso se torna difícil elucidar um mecanismo de crescimento a partir de apenas uma estrutura ordenada final. Essa dificuldade se acentua quando se trata de uma mistura de várias fases crescendo ao mesmo tempo.

#### 4.7.6.4. Parâmetros de rede

As fases identificadas no refinamento dos difratogramas foram o zirconato, o carbonato e os hidróxidos de estrôncio, assim como o óxido de zircônio. A Tabela 19 apresenta os padrões cristalográficos JCPDS e ICSD de cada uma das fases e seu sistema cristalino de Bravais.

Tabela 19 – Fases, Fichas JCPDS e ICSD e sistemas cristalinos de cada uma das fases componentes de SZCRA ou SZCRB.

<b>FASE</b>	<b>JCPDS</b>	<b>ICSD</b>	<b>Sistema cristalino</b>
SrZrO <sub>3</sub>	#70-283	650	Ortorrombico <i>Pbnm</i>
SrCO <sub>3</sub>	#5-418	15195	Ortorrombico <i>Pmcn</i>
Sr(OH) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	#78-1830	63016	Ortorrombico <i>Pmc21</i>
Sr(OH) <sub>2</sub>	#71-2365	15167	Ortorrombico <i>Pnam</i>
ZrO <sub>2</sub>	#81-1319	72698	Monoclínico <i>P21/c</i>

Fonte: Autor

Os parâmetros de rede calculados para as amostras sintetizadas, dispostos na Tabela 20, estão de acordo com os parâmetros teóricos (padrões ICSD) para a maioria das fases. Verificou-se que a síntese realizada estabilizou diferentes sistemas cristalinos, conforme mostrado nos difratogramas. Tanto SZCRA quanto SZCRB apresentaram uma mistura de fases. Os parâmetros de rede determinados associam-se à formação de sistemas cristalinos ortorrômnicos para quase todas as fases encontradas, embora com empacotamentos diferenciados.

A fase que apresentou maior dissonância quanto aos parâmetros de rede e empacotamento foi a fase Zr<sub>0,93</sub>O<sub>2</sub>, pois de acordo com ficha ICSD-72698 os parâmetros deveriam ser a = 5,18; b = 5,21 e c = 5,38 num empacotamento monoclinico enquanto que na matriz a fase apresentou parâmetros a = 4,93; b = 5,13 e c = 5,06, demonstrando uma distorção da cela unitária na matriz em relação ao padrão.

Tabela 20 - Parâmetros de rede das fases constituintes das amostras SZCRA e SZCRB e das fichas ICSD referentes.

<b>Parâmetro</b>	<b>Amostra/Fase</b>				
	<b>SZCRA</b>				
	SrZrO <sub>3</sub> (Å)	SrCO <sub>3</sub> (Å)	Sr(OH) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O (Å)	Sr(OH) <sub>2</sub> (Å)	Zr <sub>0,93</sub> O <sub>2</sub> (Å)
<i>a</i>	5,7862	5,0903	3,6472	9,9107	4,9299
<i>b</i>	5,8259	8,3586	6,1991	6,1173	5,1331
<i>c</i>	8,1977	5,9948	6,7147	3,9067	5,0567
	<b>SZCRB</b>				
	SrZrO <sub>3</sub> (Å)	SrCO <sub>3</sub> (Å)	Sr(OH) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O (Å)		
<i>a</i>	5,8084	5,0972	3,6353	-	-
<i>b</i>	5,8119	8,4439	6,1331	-	-
<i>c</i>	8,2173	6,0356	6,6986	-	-
	<b>FICHA ICSD</b>				
	ICSD-650	ICSD-15195	ICSD-63016	ICSD-15167	ICSD-72698
	ZrSrO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	Sr(OH) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Sr(OH) <sub>2</sub>	Zr <sub>0,93</sub> O <sub>20</sub>
<i>a</i>	5,7862	5,107	3,6478	9,8890	5,1873
<i>b</i>	5,8151	8,414	6,1981	6,1202	5,2146
<i>c</i>	8,1960	6,029	6,7131	3,9184	5,3840

Fonte: autor

## 5 ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA E INFLUÊNCIA DAS FASES $\text{Sr}(\text{OH})_2$ E $\text{SrCO}_3$ NA ATIVIDADE DE SZCRA

A rota citrato em pH ácido (SZCRA) sintetizou zirconato de estrôncio como componente majoritário, mas também produziu outras quatro fases secundárias: carbonato de estrôncio, o hidróxido de estrôncio desidratado e monohidratado e uma fase de óxido de zircônio.

A adição de base à síntese levou ao alto conteúdo de carbonato nas amostras enquanto que em condições ácidas a formação de hidróxido  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  foi favorecida em detrimento do carbonato, como já discutido anteriormente. As condições neutras favoreceram a estabilização da superfície óxida com poucas espécies M-O-M hidrolizadas. Os Grupos oxo superficiais preferencialmente adsorvem  $\text{CO}_2$  atmosférico em vez de moléculas de água e assim, a fase de carbonato ( $\text{SrCO}_3$ ) na superfície é formada. Sob condições ácidas, entretanto, há um favorecimento da formação de grupos hidroxila na superfície e então a superfície óxida é estabilizada com a adsorção de moléculas de água. Por isso foi observada a formação de hidróxido de superfície ( $\text{Sr}(\text{OH})\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) em ambas as amostras mesmo onde a espécie de carbonato predomina (SZCRB). O teor de éster obtido para o material com baixa quantidade de carbonato (SZCRA) foi de 98%, enquanto para a amostra SZCRB o teor de éster foi menor que 2%.

Uma investigação a respeito da influência do carbonato e do hidróxido de estrôncio, hidratado e desidratado, na atividade de SZCRA foi investigada neste tópico a partir do estudo de atividade isolada desses materiais.

### 5.1. Testes reacionais de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , $\text{Sr}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SrCO}_3$

De acordo com os dados apresentados anteriormente, testes reacionais utilizando  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SrCO}_3$  foram realizados utilizando massas que simularam as percentagens em que se apresentaram na matriz SZCRA. Quanto à fase  $\text{ZrO}$ , não procedeu-se aos testes, pois com base na literatura (ZABETI *et al.*, 2009) este é um material ácido que apresenta atividade catalítica para transesterificação, mas apenas em condições de elevados tempo e temperatura, em função do mecanismo da rota ácida da transesterificação, e não nas condições utilizadas nesta pesquisa. Em etapas futuras, um estudo da atividade da matriz SZCRA com óleos ácidos pode sedimentar esta matriz como adequada à catálise de esterificação e transesterificação simultaneamente.



Uma vez que SZCRA foi inicialmente utilizado a 3% em relação à massa de óleo da reação, a composição em carbonato e hidróxidos ficou como apresentado na Tabela 21.

Tabela 21 – Percentagens de carbonato e hidróxidos de estrôncio em SZCRA e utilizados em testes reacionais.

<b>Amostras</b>	<b>% em SZCRA</b>	<b>% na Reação</b>	<b>Teste 1 (%)</b>	<b>Teste 2 (%)</b>
SrCO <sub>3</sub>	24,5	0,73	0,75	3,0
Sr(OH) <sub>2</sub> + Sr(OH) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	17,3	0,52	0,55	3,0

Fonte: Autor

Os resultados obtidos a partir dos testes são apresentados na Tabela 22 e demonstram que o carbonato quer seja na proporção em que existe em SZCRA ou na proporção de 3%, não apresentou atividade catalítica que possa ser considerada significativa. Não chegou a 0,5% em ésteres. Testes foram feitos com outros carbonatos, como Mn, Ca e Na, e os resultados foram similares.

Tabela 22 – Teor de éster dos testes reacionais utilizando carbonato e hidróxidos de estrôncio como catalisador em duas condições: % presente em SZCRA e 3%.

<b>Testes</b>	<b>SrCO<sub>3</sub> Éster (%)</b>	<b>Sr(OH)<sub>2</sub> + Sr(OH)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O Éster (%)</b>
<b>Teste 1</b>	0,2	97
<b>Teste 2 (3%)</b>	0,4	85,1

Fonte: Autor

Os hidróxidos de estrôncio, de forma diferente do carbonato, apresentaram alta atividade catalítica nas duas condições. Seu comportamento catalítico foi melhor quando utilizado nas proporções encontradas na matriz zirconato do que como catalisador puro em lugar de SZCRA, ou seja, em 3% na reação. Quanto a seu comportamento em quantidades equivalentes a 3% da massa de óleo, assume-se que tenha havido perda de produto em função de uma provável saponificação devida ao excesso de catalisador. Comportamento similar ao que ocorre no uso de NaOH.

A partir dos resultados obtidos, fez-se necessária uma investigação mais detalhada da atividade de Sr(OH)<sub>2</sub> na transesterificação. Na literatura, dentro do que se pesquisou na

revisão bibliográfica, não foram encontrados registros do uso de desse hidróxido para produção de biodiesel.

Um estudo mais detalhado das percentagens de hidróxido de estrôncio que apresentam atividade catalítica suficiente para alcançar conversões superiores a 95% foi realizado varrendo uma faixa de massa a partir de 0,1 a 3,0% em massa e utilizando metanol nas mesmas condições em que se trabalhou com SZCRA, ou seja, 60 °C e três horas de reação. Os resultados destes experimentos encontram-se na Tabela 23.

Tabela 23 – Teor de éster obtido em testes reacionais utilizando  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  como catalisador.

Catalisador	Teor de éster (%)
$\text{Sr}(\text{OH})_2$ 0,1%	8,0
$\text{Sr}(\text{OH})_2$ 0,3%	70,0
$\text{Sr}(\text{OH})_2$ 0,35%	95,0
$\text{Sr}(\text{OH})_2$ 0,4%	96,9
$\text{Sr}(\text{OH})_2$ 0,5%	96,9
$\text{Sr}(\text{OH})_2$ 0,6%	99,0
$\text{Sr}(\text{OH})_2$ 1,0%	99,0
$\text{Sr}(\text{OH})_2$ 3,0%	85,1

Fonte: Autor

Do estudo, conclui-se que não mais que 0,35% de hidróxido é necessário para alcançar conversão reacional na transesterificação da ordem de 95%, que, considerando o erro do método cromatográfico (1,6%), pode ser tomado como um valor que atende ao limite mínimo estabelecido pela atual legislação nacional, ou seja, teor de éster de 96,5%.

Desta forma, a presença de 0,52% de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  encontrada em SZCRA já seria suficiente para, sozinha, alcançar pelo menos 96,9% em teor de ésteres na transesterificação metílica de óleo de soja, nas condições acima mencionadas. Esses resultados direcionam este estudo no sentido de aprofundar o conhecimento de síntese e aplicação desse hidróxido. Um estudo quanto à sua solubilidade no meio reacional pode firmá-lo como um catalisador heterogêneo de alta performance na catálise da transesterificação. É necessário conhecer e ajustar método de síntese, condições reacionais ótimas, assim como o uso de etanol, pois em sendo uma base é esperado que se possa utilizar condições mais brandas de tempo e estequiometria álcool:óleo. Deve-se destacar que a matriz SZCRA, em condições ótimas, demandou pelo menos 140 minutos de reação a 60 °C e com uma estequiometria de 12:1.

As etapas seguintes serão direcionadas para a síntese e caracterização do hidróxido de estrôncio, assim como uma otimização das condições reacionais da transesterificação.

## **5.2. Síntese e caracterização de hidróxido de estrôncio**

A precipitação em meio básico a partir de solução de sal de estrôncio, foi o método escolhido por demandar menos tempo e energia, em comparação com a rota sólida, uma vez que a rota a partir do óxido inicia-se com a calcinação do carbonato para então se obter o óxido de estrôncio que após ser hidratado produz hidróxido de estrôncio.

O hidróxido sintetizado, foi seco em estufa a 90 °C. De acordo com Dinescu e Preda (1973), nessa temperatura deve-se obter um material majoritariamente octahidratado, mas contendo fase monohidratada. É possível que estas fases tenham atividade diferenciada entre si e assim sendo, faz-se necessária uma otimização da síntese em função da atividade de cada fase.

### **5.2.1. Otimização da síntese de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ quanto à hidratação em função da atividade catalítica**

O hidróxido de estrôncio pode apresentar-se em vários níveis de hidratação que vão desde uma a oito moléculas de água. A obtenção de cada uma das espécies hidratadas se dá através da desidratação do composto octahidratado, segundo as temperaturas definidas no trabalho de Dinescu e Preda (1973):

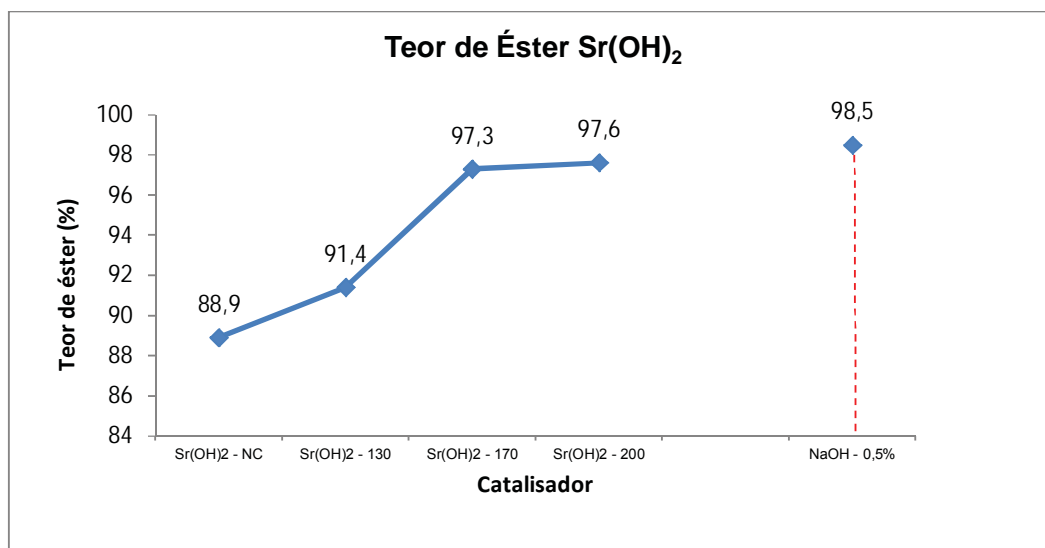
- 70 a 140 °C – o hidróxido octahidratado perde duas águas e fica hexahidratado;
- 140 a 180 °C - o hidróxido hexahidratado perde cinco águas e fica monohidratado;
- 180 a 210 °C - o hidróxido monohidratado perde sua água e fica desidratado.

Desta forma, programou-se a síntese de todas as fases com calcinações a partir do material octahidratado, obtido da síntese inicial ( $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{-NC}$ ). Foram feitas calcinações por duas horas a temperatura de 130 °C a fim de obter a fase hexahidratada ( $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{-130}$ ); a 170 °C para obter o material monohidratado ( $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{-170}$ ) e a 200 °C para desidratar completamente o catalisador ( $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{-200}$ ).

O testes reacionais foram realizados utilizando 0,5% de massa de catalisador, estequiometria álcool:óleo 12:1 e tempo de reação de 1 hora. Os resultados seguem na Figura

38, onde se tem um gráfico da evolução do teor de éster para cada catalisador e uma comparação com o resultado de uma síntese onde se utilizou NaOH, como catalisador, nas mesmas condições.

Figura 38 – Teor de éster dos biodieseis produzidos utilizando as diferentes fases de hidróxido de estrôncio.



Fonte: Autor

Os resultados mostram que a performance do catalisador melhora à medida que se desidrata. Todavia a diferença entre o material calcinado a 170 e 200 °C não é significativa. Desta forma, pode-se depreender que Sr(OH)<sub>2</sub> calcinado a 170 °C, monohidratado, é aquele que apresenta melhor atividade, inclusive quando comparado com NaOH.

### 5.2.2. Caracterização da matriz hidróxido de estrôncio

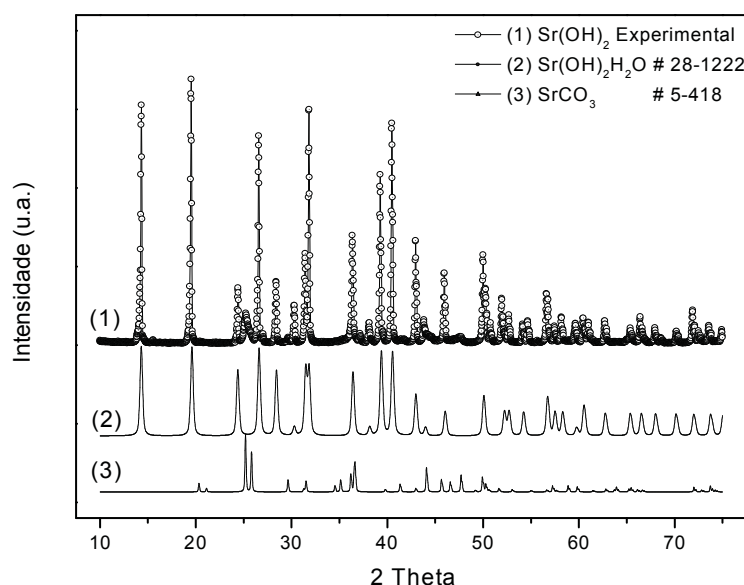
A caracterização do hidróxido de estrôncio foi feita a fim de se confirmar a formação da fase monohidratada e identificação de eventuais impurezas provenientes dos reagentes utilizados e assim obter informações detalhadas sobre a estrutura e composição do catalisador.

#### 5.2.2.1. Difração de raios X

A identificação das fases componentes, feita por comparação com as fichas JCPDS, confirmou a presença da fase monohidratada de Sr(OH)<sub>2</sub>. A Figura 39 apresenta o

difratograma do hidróxido de estrôncio sintetizado, da ficha JCPDS referente à fase monohidratada e a ficha do carbonato de estrôncio.

Figura 39 - Difratograma de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  sintetizado e das fichas JCPDS referente ao hidróxido de estrôncio monohidratado e ao carbonato de estrôncio.



Fonte: Autor

A formação de carbonato é uma constante quando os hidróxidos de metais alcalinos terrosos entram em contato com o dióxido de carbono do ar, em condições distintas para cada combinação de elementos. Todavia, a fase majoritária formada foi a do material planejado. Não foram encontrados sinais de resíduos de sódio na matriz sólida. Isso garante a atividade unicamente atribuída ao hidróxido de estrôncio e mostra que a presença do carbonato não compromete o desempenho do catalisador. Isso nos remete à análise de SZCRB no sentido de concluir pela inatividade da fase zirconato de estrôncio.

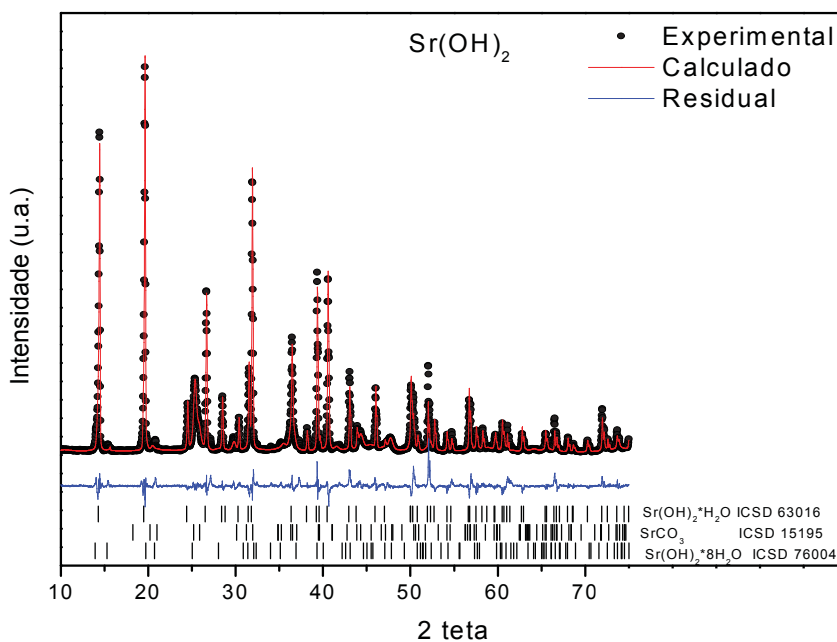
Dada a presença de mais de uma fase faz-se necessária a quantificação de cada uma delas através do refinamento do difratograma pelo método de Rietveld, que se segue no tópico adiante.

#### 5.2.2.2. Refinamento de difratograma pelo método de Rietveld

A quantificação e identificação das fases cristalinas presentes na amostra de hidróxido de estrôncio foi feita pelo método de Rietveld, assim como se procedeu para a

análise de SZCRA. A Figura 40 apresenta o difratograma experimental da amostra analisada e das fases identificadas e quantificadas assim como do resíduo restante.

Figura 40 – Difratograma de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  refinado com as fases quantificadas e o resíduo restante.



Fonte: Autor

No refinamento pode-se comprovar a existências da fase hidróxido de estrôncio em dois estados de hidratação, nessa amostra: octa e mono hidratado. Foi também confirmada a presença de quantidade significativa da fase de carbonato de estrôncio. Na Tabela 24 constam os percentuais de cada uma das fases encontradas no catalisador.

Tabela 24 – Composição percentual das fases quantificadas em  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ .

Ficha ICSD-Fase	$\text{Sr}(\text{OH})_2$ (%)
63016-ICSD - $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	78,29 +/- 0,0012
24689-ICSD - $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,12 +/- 0,0010
15195-ICSD - $\text{SrCO}_3$	20,58 +/- 0,0024

Fonte: Autor

$$\chi^2=8,191; R_{wp} = 14,38\%; R_p = 10,17\%$$

Foram alcançados bons índices de qualidade do refinamento, mesmo o difratograma apresentando-se bastante complexo. O  $\chi^2$  não foi tão baixo quanto almejado, ou seja, menor

que 5. Todavia,  $R_{wp}$  ficou numa faixa bastante confiável. Os valores percentuais das fases presentes no material são satisfatórios e confirmam a eficiência da síntese assim como a ocorrência da interação do  $CO_2$  do ar com o meio reacional resultando na formação de carbonato.

Pode-se observar que a percentagem de  $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$  é majoritária na amostra e que a fase octahidratada ocorre em quantidade muito pequena. Embora a maior parte do material obtido na síntese seja hidróxido, a formação de carbonato não deixou de ocorrer. Como já discutido a respeito de SZCRA, a interação de  $CO_2$  com metais alcalinos e terrosos se dá muito efetivamente no sentido da formação de carbonatos. Análises espectroscópicas, como infravermelho, podem também denunciar a ocorrência desse carbonato. Embora haja significativa quantidade desse composto, ele não inibiu a atividade do catalisador.

#### 5.2.2.2.1. Parâmetros de rede

A partir do refinamento foram estabelecidos os parâmetros de rede das estruturas cristalinas de cada uma as fases. Na Tabela 25 apresentam-se os parâmetros encontrados e comparados com os parâmetros das fichas ICSD padrão.

Os parâmetros de rede mostram que há uma pequena deformação cristalina no empacotamento das fases experimentais em relação às fichas ICSD. As celas unitárias são a visualização gráfica dessa comparação.

Tabela 25 - Parâmetros de rede das fases constituintes das amostras  $Sr(OH)_2$  e das fichas ICSD referentes.

	Fases a base de Sr			FICHA ICSD		
	$Sr(OH)_2 \cdot H_2O$	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$	$SrCO_3$	ICSD-63016 $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$	ICSD 24689 $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$	ICSD-15195 $SrCO_3$
$a$ (Å)	3,6499	9,0553	5,0814	3,6478	9,0000	5,107
$b$ (Å)	6,1999	9,0553	8,4875	6,1981	9,0000	8,414
$c$ (Å)	6,7168	11,4590	6,0239	6,7131	11,5800	6,029

Fonte: Autor

A fase octahidratada apresenta os oxigênios distribuídos em sítios diferentes daqueles observados no padrão ICSD. Isso poderia causar alterações quanto à atividade catalítica do material devido à disponibilização de elétrons para a reação, todavia a

participação dessa fase é bastante discreta no material, da ordem de 1,2%. Ou seja, qualquer que seja a consequência dessa diferença estrutural, ela é imperceptível frente à fase monohidratada.

### 5.2.2.3. Análise morfológica e de superfície por adsorção de nitrogênio – BET/ BJH

As análises de adsorção de nitrogênio demonstraram que a área superficial do hidróxido de estrôncio sintetizado é significativamente menor que aquela de SZCRA ( $26,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), de forma similar comportou-se o volume de poro que foi de  $0,2 \text{ m}^3\text{g}^{-1}$ . Apenas o tamanho de poros se manteve em dimensões similares, ou seja, da ordem de  $390 \text{ \AA}$  que classifica o material como mesoporoso, apesar da pequena área superficial. Na Tabela 26 pode-se encontrar uma comparação entre os resultados obtidos para a morfologia de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  e SZCRA.

Tabela 26 – Características morfológicas de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  e SZCRA, por adsorção de  $\text{N}_2$ .

Análise		$\text{Sr}(\text{OH})_2$	SZCRA
Área superficial (BET)	$(\text{m}^2\text{g}^{-1})$	6	27
Volume de poro (BJH)	$(\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	0,051	0,21
Tamanho médio de poro (BET) ( $\text{\AA}$ )		390	395

Fonte: Autor

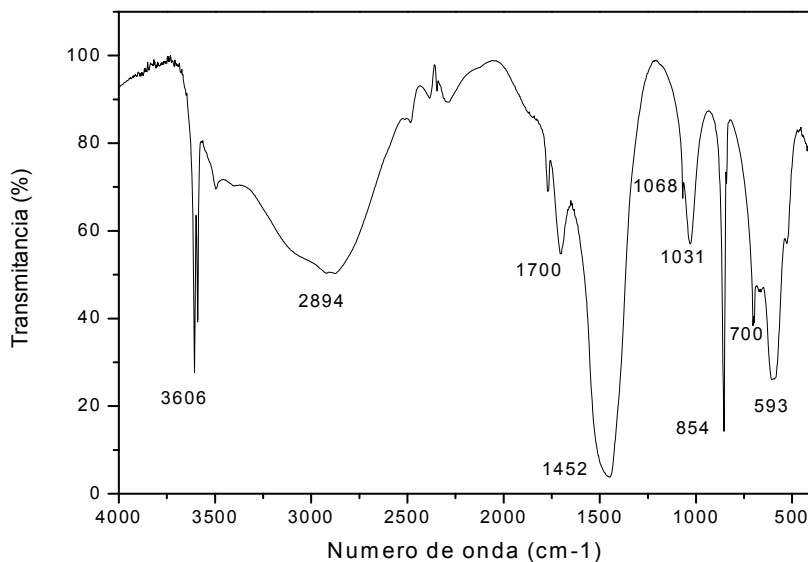
Em se comparando as análises de SZCRA e  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  pode-se notar que o volume de poro foi responsável pela baixa área superficial, embora isto não tenha significado prejuízo à atividade do catalisador. A atividade do hidróxido de estrôncio é devida a sua força básica e não exatamente à sua área superficial, mesmo apresentando características heterogêneas.

### 5.2.2.4. Espectroscopia vibracional de Infravermelho - FTIR

As principais bandas encontradas no espectro IV são referentes a absorções de estiramentos de ligações metal-oxigênio, oxigênio-carbono e oxigênio-hidrogênio, como pode ser observado na Figura 41, onde tem-se o espectro infravermelho de uma amostra da matriz  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ .



Figura 41 – Espectro vibracional de infravermelho da matriz Sr(OH)<sub>2</sub>.



Fonte: Autor

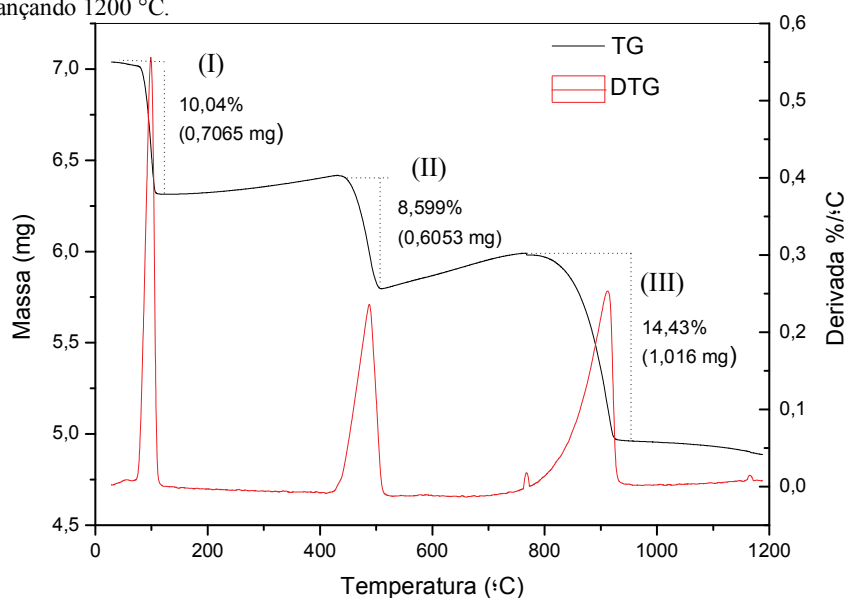
As bandas em 700, 854, 1068 e 1452  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à formação de carbonato (GATEHOUSE *et al.*, 1958). As bandas em 700 e 854  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à deformação angular de  $\text{CO}_3^{2-}$  no plano e fora dele, respectivamente. A principal banda de carbonato é localizada em 1452  $\text{cm}^{-1}$  e é atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C-O (SILVERSTEIN e WEBSTER, 1997). As demais bandas são características do Sr(OH)<sub>2</sub> uma vez que a absorção em 593  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à vibração da ligação entre Sr-O e as bandas acima de 2000  $\text{cm}^{-1}$  são características dos grupos hidroxila.

Em 2890  $\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente, apresenta-se uma banda larga característica de OH de água. Isso embasa a identificação da fase monohidratada por DRX. A banda forte e aguda na região de 3600  $\text{cm}^{-1}$  é característica de grupos hidroxila livres. No caso dessas hidróxilas fortemente básicas, como se apresentam na ligação com estrôncio, a banda é concernente à estrutura esperada. Bandas com essa característica foram encontradas anteriormente na fase SZCRA, mas não em SZCRB. De fato, isso se explica pela presença de hidróxido na estrutura do primeiro, mas não no segundo.

### 5.2.2.5. Análise termogravimétrica – TG/DTA

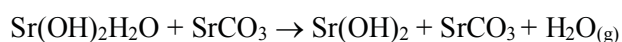
O estudo termogravimétrico realizado com a matriz hidróxido de estrôncio a partir de amostra preparada e seca em estufa a 100 °C por 10 horas demonstrou comportamento de decomposição concordante com amostra mono hidratada. A Figura 42 apresenta a curva termogravimétrica e a derivada, na qual pode-se notar com clareza a região e intensidade das perdas de massa.

Figura 42 – Curva termogravimétrica e derivada da curva da análise da matriz Sr(OH)<sub>2</sub> em temperatura a partir de 30 °C alcançando 1200 °C.

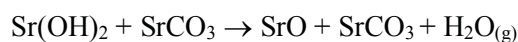


Três eventos envolvendo perdas de massa caracterizam o comportamento de decomposição da amostra. O primeiro deles entre 70 e 130 °C perfazendo um percentual de 10% da massa inicial é atribuída à perda de um mol de água. A segunda perda de massa entre 470 e 520 °C é referente à região onde a matriz deixa de ser hidróxido e passa a ser óxido, uma vez que perde outro mol de água. A última perda de massa ocorre a partir de 700 °C e termina logo após 900 °C sendo completamente atribuída à eliminação de carbonato através da liberação de CO<sub>2</sub>. O produto final resultante da decomposição é o óxido de estrôncio (SrO). Abaixo se segue uma proposta de rota de decomposição térmica do material analisado.

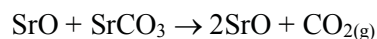
(I) 70 a 130 °C



(II) 470 a 520 °C



(III) >700 °C



#### 5.2.2.6. Solubilidade de hidróxido de estrôncio Sr(OH)<sub>2</sub>

Um estudo de solubilidade acompanhado de monitoramento da condutividade foi realizado com hidróxido de estrôncio avaliando o comportamento do catalisador em condições de reação. Ou seja, uma massa de catalisador foi medida na proporção de 3% que seria utilizada na reação e foi adicionada a metanol suficiente para a estequiometria de 40% na reação. Gradualmente foi adicionado metanol nessa mistura a fim de ajustar as proporções para 2,0, 1,0, 0,5 e 0,3% do catalisador. A Tabela 27, abaixo, apresenta as proporções, as condutividades e as solubilidades das misturas.

Tabela 27 – Condutividade e solubilidade de Sr(OH)<sub>2</sub> em metanol em diferentes percentagens.

Sr(OH) <sub>2</sub> (%)	Concentração (g/mL)	Condutividade (μS/cm x10)	Solubilidade (Visual)
3,0	0,059	1270	Formação de precipitado
2,0	0,039	1240	Formação de precipitado
1,0	0,020	910	Formação de precipitado
0,5	0,010	650	Formação de precipitado
0,3	0,006	600	Formação de precipitado

Fonte: Autor

Inicialmente foram medidas 0,6041 gramas de Sr(OH)<sub>2</sub> e adicionados a 10,2 mL de metanol. Os resultados de condutividades são excelentes indicadores de atividade catalítica, uma vez que refletem a ionização do metanol, ou seja, a sua desprotonação e consequente formação do metóxido. Estes resultados sustentam a atividade anteriormente relatada para o hidróxido. Embora não se tenha encontrado registros de números da solubilidade de hidróxido de estrôncio em metanol, as informações qualitativas são de que seja “muito baixa”, em comparação com sua solubilidade em água (1,77 g/100 mL H<sub>2</sub>O a 20 °C). Isso é corroborado

pelos resultados observados na Tabela 22 mesmo para concentrações de 0,006 g/100 mL de álcool.

Relate-se que esse comportamento já havia sido observado quando dos testes reacionais, pois ao final das reações sempre foi observado material sedimentado. Esse experimento nos remete à afirmação do caráter heterogêneo do catalisador  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  na transesterificação. Assim sendo, o que se concebe encontrar no biodiesel final não são íons dissolvidos, mas sim resíduos de catalisador não removidos ao longo dos processos de purificação do biodiesel. Isto é uma questão que demanda maior investigação quanto à influência da performance do combustível.

### 5.3. Otimização das condições reacionais de síntese de biodiesel utilizando $\text{Sr}(\text{OH})_2$ como catalisador heterogêneo.

Um planejamento experimental composto com ponto central foi projetado para ajustar as condições reacionais da transesterificação metílica de óleo de soja utilizando hidróxido de estrôncio como catalisador heterogêneo. A Tabela 28 traz os parâmetros otimizados com seus valores para cada experimento e o resultado em teor de éster.

Tabela 28 – Planejamento de experimentos para otimização de tempo, álcool e catalisador na transesterificação utilizando  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  como catalisador.

<b>Experimento n°</b>	<b>Tempo (min.)</b>	<b>Álcool (%)</b>	<b>Catalisador (%)</b>	<b>Teor de éster (%)</b>
1	60	40	0,5	<b>95,9</b>
2	80	20	0,8	<b>92,3</b>
3	80	60	0,2	<b>0,2</b>
4	80	20	0,2	<b>0,4</b>
5	80	20	0,5	<b>79,9</b>
6	60	40	0,2	<b>0,9</b>
7	40	60	0,8	<b>2,3</b>
8	40	20	0,8	<b>90,9</b>
9	40	20	0,2	<b>1,9</b>
10	40	40	0,5	<b>80,8</b>
11	40	60	0,2	<b>1,2</b>
12	60	20	0,5	<b>87,7</b>
13	80	60	0,8	<b>96,2</b>
14	60	40	0,8	<b>95</b>
15	80	40	0,5	<b>45,4</b>
16	60	60	0,5	<b>90,1</b>

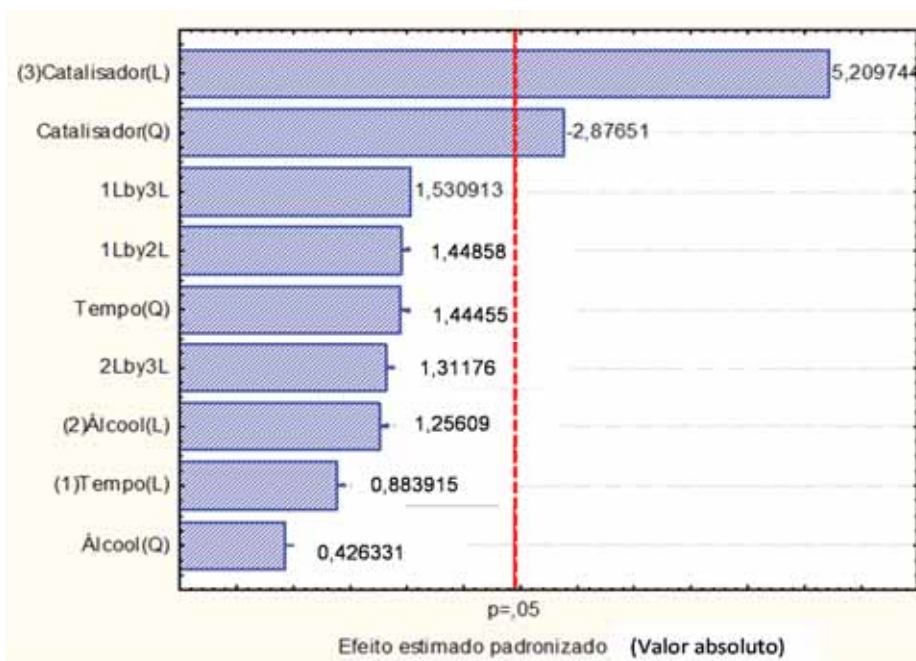
Fonte: Autor

Dos experimentos realizados, observa-se que em dois deles ocorreram erros experimentais. O experimento nº 7, que apresentou teor de éster de 2,3%, pode ser desconsiderado uma vez que o experimento nº 8, com apenas 1/3 de metanol resultou em 90,9%. O outro experimento a ser considerado falho foi o nº15, pois apresentou apenas metade do esperado em se comparando com o nº 16, que teve 20 minutos a menos de tempo reacional. Todavia, estes experimentos foram mantidos na estatística do planejamento.

Os parâmetros de variância ANOVA demonstraram um bom ajuste para o planejamento uma vez que apresentou  $R^2 = 0,89339$ . O peso das variáveis e seu comportamento foram analisados pelo gráfico de Pareto, por superfícies de resposta e por curvas de contorno.

Na análise do diagrama de Pareto (Figura 45), pode-se observar que as variáveis de menor influência nos resultados de conversão foram o tempo e a percentagem de álcool. A variável de maior peso é a quantidade percentual de catalisador, quer seja linear (L) ou quadrática (Q). Entretanto, a interação entre o tempo e catalisador apresentaram maior influência que o parâmetro álcool linear (L), por exemplo. Este comportamento da influência do catalisador já havia sido observado para o SZCRA. Todavia, valores absolutos abaixo de 15 significam que uma otimização dessa variável não é significativa para melhorar a performance da reação. O percentual de catalisador que é a variável de maior valor absoluto pouco excedeu 5.

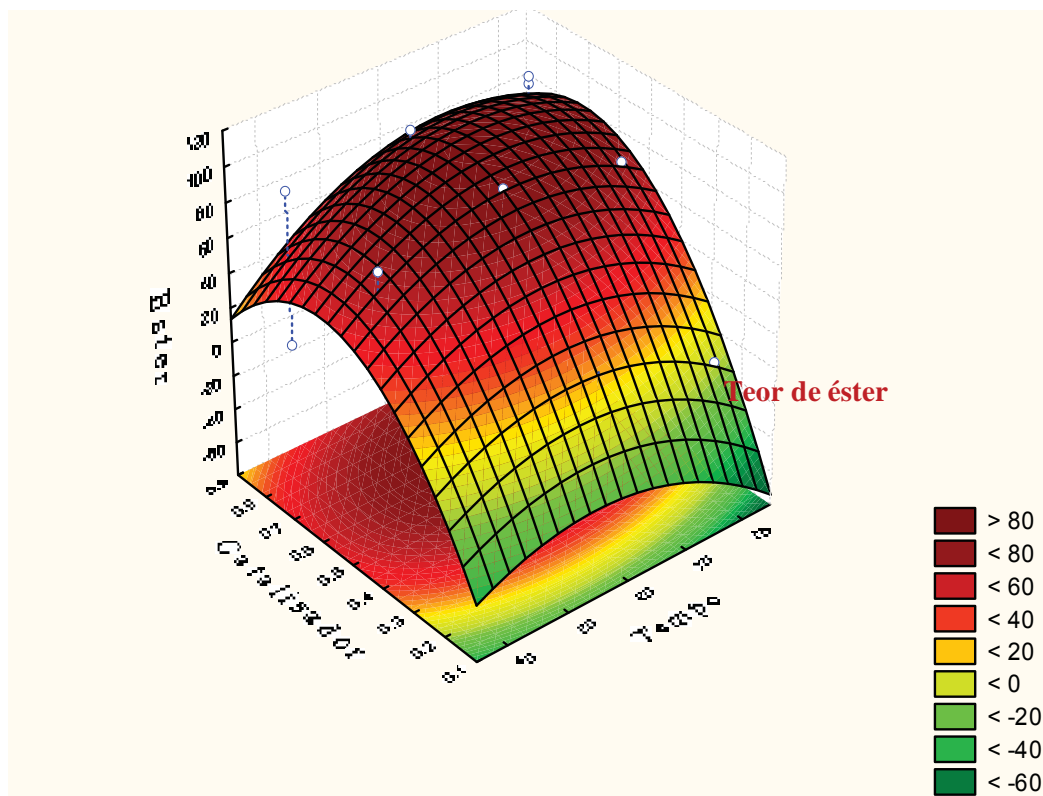
Figura 43 – Diagrama de Pareto da otimização dos parâmetros reacionais da transesterificação utilizando  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  como catalisador heterogêneo.



Fonte: Autor

Analisando a superfície de resposta (Figura 44) para o teor de éster em função do catalisador e do tempo, considerando o álcool em 38,7%, pode-se observar que de fato a influência do tempo é muito pequena. A região de máximo ficou localizada entre 50 e 70 minutos e a massa de catalisador entre 0,4 e 0,7%.

Figura 44 – Superfície de resposta do teor de éster em função do tempo de reação e da percentagem de catalisador na reação para metanol a 38,7%.

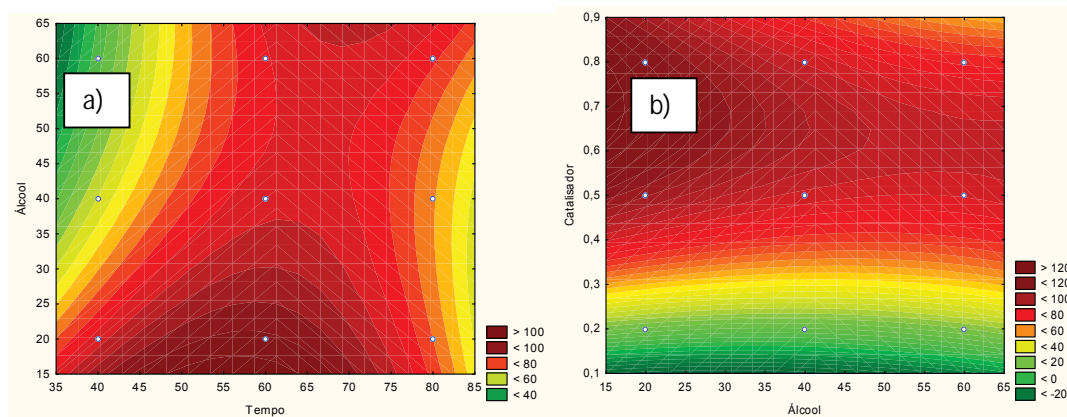


Fonte: Autor

As curvas de contorno do teor de éster em função da relação entre álcool e tempo, com catalisador em 0,5%, e em função do catalisador versus álcool, com tempo em 61 minutos, são apresentadas na Figuras 45 a) e b).

Na curva a) pode-se observar que o nível de máximo do tempo ficou entre 45 e 67 minutos ao tempo que o teor de álcool não possibilita uma definição de melhor intervalo, pois sugere percentagens da ordem de 20 ou 65%. Sabe-se que o excesso estequiométrico é fundamental para o deslocamento da reação e isso vai de encontro ao observado na curva. A curva b) é muito didática para mostrar o efeito da influência da percentagem de álcool na reação em função da massa de catalisador, pois é visível que a definição de estabilidade dos níveis com a variação de álcool. O peso da massa de catalisador é maior e o intervalo ótimo definido a partir de 0,5%.

Figura 45 – Curvas de contorno do teor de éster em função da relação entre a) tempo versus álcool e b) catalisador versus álcool.



Fonte: Autor

A partir dos dados analisados até o momento o que realmente pode-se afirmar que o catalisador é o parâmetro mais importante na eficiência da reação e que dele depende a conversão da reação. Os valores críticos otimizados pelo software para uma conversão em ésteres de 93,9% são mostrados na Tabela 29. Todavia, devem ser avaliados com base nos resultados experimentais.

Tabela 29 – Valores críticos dos parâmetros otimizados para um teor de éster previsto de 93,9%.

Parâmetro	Mínimo	Crítico	Máximo
Tempo (min.)	40,0	<b>70,0</b>	80,0
Álcool (%)	20,0	<b>54,0</b>	60,0
Catalisador (%)	0,2	<b>0,65</b>	0,80

Fonte: Autor

Os valores críticos de tempo de reação e teor de álcool, parâmetros de menor peso, foram definidos como 70 minutos ótimos para a reação utilizando 55% de álcool em massa relativa ao óleo para uma previsão de teor de éster de 93,9%. Nessa faixa de éster têm-se os experimentos n° 1, 2, 13 e 14 detalhados na Tabela 30, abaixo. Considerando fatores práticos, um aumento de álcool não seria grande problema, pois esse insumo já entra em excesso, e deve ser recuperado ao final da reação de qualquer forma. Ou seja, não se justifica o uso de 20%. Isso eliminaria o experimento n°2. O fator tempo sim é importante, pois reflete em gasto energético e desgaste de maquinário, então quanto menor possível mais adequado. Isso elimina o experimento n° 13. Restaram dois experimentos com 60 minutos e 40% de álcool



que confirmam seus baixos pesos na otimização em relação ao nível zero do planejamento. A diferença entre os experimentos restantes, n° 1 e 14 é a porcentagem de catalisador. O valor crítico sugerido de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  é de 0,65%, todavia como já observado em outros experimentos 0,5%, n°1, levou a uma conversão de 96% em éster, aproximadamente.

Tabela 30 - Experimentos com melhores resultado em éster e condições próximas às críticas sugeridas pelo planejamento.

<b>Experimento n°</b>	<b>Tempo (min.)</b>	<b>Álcool (%)</b>	<b>Catalisador (%)</b>	<b>Teor de éster (%)</b>
<b>1</b>	60	40	0,5	<b>95,9</b>
<b>2</b>	80	20	0,8	<b>92,3</b>
<b>13</b>	80	60	0,8	<b>96,2</b>
<b>14</b>	60	40	0,8	<b>95</b>

Fonte: Autor

Desta análise, concluímos que as condições de reação ótimas para o uso de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  como catalisador na transesterificação de óleos/gorduras são:

- 60 °C de temperatura;
- 60 minutos de reação;
- 40% de álcool (estequiometria de 12/1) e
- 0,5% de catalisador. Destaque-se que este parâmetro, segundo diagrama de Pareto, ainda pode ser melhorado.

Utilizando essas condições, uma batelada de biodiesel foi sintetizada a fim de se proceder a sua caracterização completa, segundo os parâmetros normatizados pela legislação brasileira. Essa caracterização se encontra no tópico a seguir.

#### **5.4. Caracterização do biodiesel obtido com uso de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ como catalisador – Controle de qualidade segundo parâmetros ANP**

A Tabela 31 apresenta os resultados das análises físico-químicas do biodiesel produzido com o uso de hidróxido de estrôncio como catalisador ( $\text{Bio-Sr}(\text{OH})_2$ ) e comparados com o biodiesel modelo (biodiesel de soja obtido por reação metílica utilizando NaOH como catalisador homogêneo)

Tabela 31 – Características físico-químicas do biodiesel Bio-Sr(OH)<sub>2</sub>.

Característica	Unidade	Limite ANP	Método	Biodieseis	
				Modelo	Bio-Sr(OH) <sub>2</sub>
Aspecto	-	LII*	Visual	LII	LII
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850-900	ASTM D4052	881	869
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	ASTM D445	4,3	4,3
Teor de Água, máx.	mg/kg	380	ASTM 6304	183	902
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	ASTM D93	177,0	181,5
Teor de éster, mín	% massa	96,5	EN 14103	100	96
Resíduo de carbono	% massa	0,050	ASTM D4530	0,000	0,20
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C,	-	1	ASTM D130	1a	1b
Ponto de entupimento de filtro a frio, max.	°C	19	ASTM D6371	-2	-3,5
Metanol ou Etanol, max.	% massa	0,20	EN 14110	0,00	<0,01
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	ASTM D664	0,12	0,12
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	EN 14111	118	129
Estabilidade à oxid. A 110 °C, mín.	horas	6	EN 14112	2,4	3,7

Fonte: Autor

Todas as observações feitas para o BioSZCRA são aplicáveis com relação ao BioSr(OH)<sub>2</sub>, uma vez que os valores são bastante similares. Os parâmetros, numericamente, fora dos limites da norma são também: resíduo de carbono e estabilidade oxidativa e se justificam pela eventual interferência de resíduos de catalisador na combustão e pelo não uso de antioxidante, respectivamente.

#### 5.4.1. ICP - Caracterização do biodiesel obtido pela catálise com Sr(OH)<sub>2</sub> quanto a presença de estrôncio

Duas amostras de biodiesel foram tomadas em diferentes condições: um delas foi obtida de biodiesel purificado por lavagem com água (Bio-Sr(OH)<sub>2</sub> Lav. 212 mg) e outra foi obtida de biodiesel centrifugado (Bio-Sr(OH)<sub>2</sub> Cent. 208 mg). Foram detectadas mais de 480 ppm de estrôncio na amostra lavada ao tempo que na amostra centrifugada foi quantificado

mais de 780 ppm. A Tabela 32 apresenta os valores finais obtidos na quantificação por ICP, assim como o branco de referência.

Tabela 32 – Concentração de estrôncio no biodiesel obtido da reação utilizando  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  como catalisador heterogêneo.

<b>Amostra</b>	<b>Sr (ppm)</b>
Branco	< 0,006
Bio- $\text{Sr}(\text{OH})_2$ lav.	484,0
Bio- $\text{Sr}(\text{OH})_2$ cent.	786,5

Fonte: Autor

Os resultados mostram que houve alguma perda de catalisador no biodiesel e que a lavagem remove resíduos de catalisador com maior eficiência que a centrifugação. A diferença da concentração de estrôncio nas amostras foi de quase o dobro.

Como comentado anteriormente, a presença de metais em combustíveis para motores do ciclo diesel não se constitui um problema, pois metais como Mg, Mo, Ni, Mn e Fe têm sido utilizados como componentes de aditivos para combustíveis de combustão interna (KESKIN *et al.*, 2007; 2008; KANNAN *et al.*, 2011). Todavia, neste caso, como os teores de estrôncio foram bastante elevados, quando comparados com os limites máximo estabelecidos para sódio (Na) e potássio (K), por exemplo, faz necessário um estudo mais cuidadoso da interferência de estrôncio na combustão do biodiesel.

## **6 DIMINUIÇÃO DO TEMPO REACIONAL UTILIZANDO REATOR OBR (OSCILLATORY BAFFLED REACTOR) – AJUSTE DE PARÂMETROS OSCILATÓRIOS E CONDIÇÕES REACIONAIS DA TRANSESTERIFICAÇÃO USANDO SZCRA COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO**

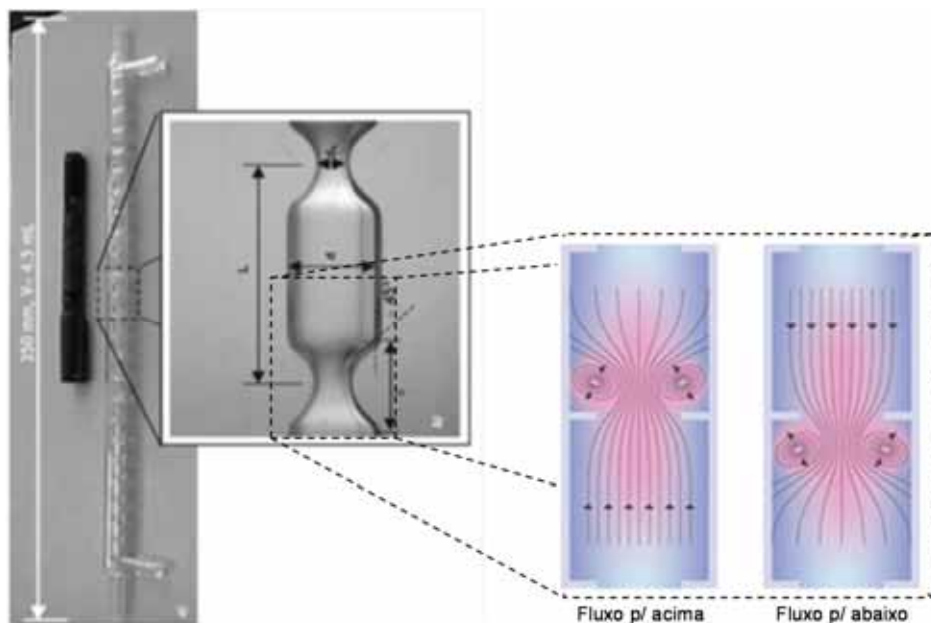
Este tópico contempla um estudo realizado em Newcastle Upon Tyne – UK na Newcastle University em colaboração com o grupo *PIG (Process Intensification Group)* do *CEAM (Chemistry Engineering and Advanced Materials)* e chefiado pelo Professor Adam P. Harvey. O projeto foi intitulado “*Novel heterogeneous catalyst application using oscillatory baffled reactors for biodiesel production reaction and recovery/reuse study for these materials.*”

Nesta etapa do trabalho, o estudo da estrutura e composição de SZCRA ainda não havia sido aprofundado e apenas os resultados qualitativos estruturais e testes de atividade do catalisador haviam sido realizados. Desta forma, realizou-se um estudo direcionado para a intensificação das condições racionais neste reator utilizando somente SZCRA. Neste momento entende-se que um estudo similar deve ser conduzido com o emprego de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ . Segue-se uma apresentação do sistema OBR e uma compilação dos resultados dos realizados.

### **6.1. Apresentando o reator OBR**

Os reatores OBR são aparatos projetados de forma a apresentar diversas áreas com microvórtices, com intensa turbulência, que funcionam como reatores isolados ao longo do tubo por onde o fluido passa. A Figura 46 apresenta um tubo reator OBR destacando uma região de *baffle* (construção), no centro da figura, e ainda o esquema de formação de microvórtices quando da oscilação do fluxo para cima e para baixo.

Figura 46 - Tubo reator OBR na esquerda com destaque para o detalhe de uma região de *baffle* (constricção), no centro da figura, e esquema de microvórtice em detalhe na direita.

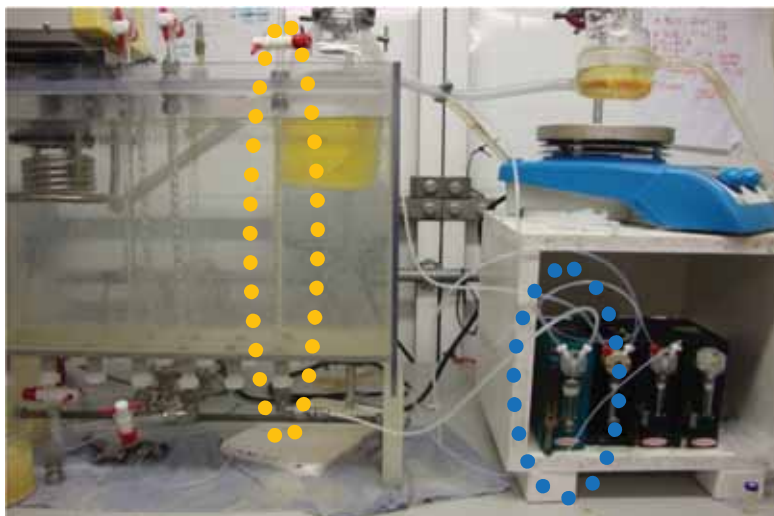


Fonte: Reis *et al.*, (2005)

Destá forma, a mistura reacional passa por vários “pontos de reação” que aumentam a eficiência reacional (NI *et al.*, 2003). O ganho cinético é devido a estruturas mecânicas que causam alta turbulência e, conseqüentemente, uma melhor transferência de massa entre as fases. Este aumento da superfície de contato é um importante fator nas reações de catálise homogênea e mais ainda na catálise heterogênea onde os reagentes precisam ser submetidos a uma eficiente interação com o catalisador. O uso de OBR promove a intensificação na velocidade da reação resultando numa formação de produtos em tempo menor que em reatores convencionais. Esta redução do tempo de processo se reflete na diminuição de custos e gastos energéticos na manufatura de biodiesel. Os produtos obtidos de reações em OBR apresentam uniformidade e qualidade comparados àqueles produzidos por processos convencionais em condições similares.

O sistema de oscilação no OBR é um conjunto com mostrado na Figura 47. Ele consiste de um sistema de bombas que é responsável pela oscilação e/ou injeção de reagentes no interior do tubo reator. A bomba azul, em destaque na Figura 47, é utilizada para promover a oscilação durante a reação (seu piston é o maior de todos), mas ela também pode ser utilizada para injeção de reagentes.

Figura 47 - Sistema OBR



Fonte: Autor.

As bombas são ligadas por tubos flexíveis conectados a uma conexão de metal inoxidável que pode ter mais outros três acessos, para entrada de reagentes, conectados na base do tubo reator de vidro. As bombas em preto são equipadas com pistons menores e são utilizadas, em geral, para injeção de reagentes apesar de poderem ser programadas para fazer oscilação, se necessário. Todas as bombas são gerenciadas por um terminal de computador através de um software específico que pode programar amplitude e frequência oscilatórias, volume de injeção e direção do fluxo. A Figura 48 mostra em detalhe as bombas, azul e pretas, com destaque para o piston na parte anterior delas e à direita da Figura o tubo reator *baffled* imerso em banho térmico, cheio de mistura reacional e a conexão metálica na base.

Figura 48 – OBR a) sistema de bombas oscilatórias em detalhe e b) tubo baffled reator imerso em banho térmico.



Fonte: Autor.

O sistema OBR funciona com parâmetros ajustados quanto à oscilação e injeção tais como frequência, amplitude e fluxo. Em se tratando de um sistema reacional heterogêneo, sobretudo, é extremamente importante definir as melhores condições desses parâmetros a fim de obter uma agitação que leve à uma transferência de massa entre as fases o mais eficiente possível. Esse fator determina a interação da fase sólida com as fases líquidas.

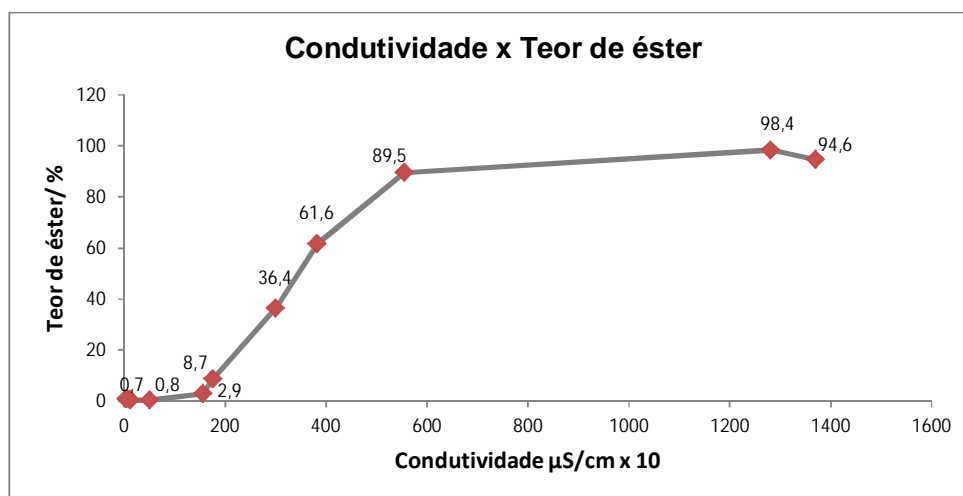
Um estudo de otimização da amplitude e frequência de oscilação e do fluxo de fluido injetado em função da condutividade do meio foi realizado utilizando o catalisador SZCRA e metanol, como se segue.

## 6.2. Otimização de parâmetros oscilatórios no sistema OBR

Uma forma de medir a atividade do catalisador SZCRA sem necessariamente fazer uma reação de transesterificação, foi tomar como referência a condutividade da mistura catalisador/metanol nas proporções reacionais. Foi construída uma curva, Figura 49, de condutividade em função do teor de éster obtido no produto reacional. Essa curva sustenta a teoria de que quanto maior a condutividade maior o teor de éster esperado ao final da reação.

Observa-se que a partir de  $600 \mu\text{S}/\text{cm} \times 10$  a curva permanece praticamente estável e com teor de éster da ordem de 90%. De fato isso é o que foi observado na maioria dos experimentos utilizando SZCRA. Esta curva serve com muita eficiência para dar suporte ao estudo seguinte no sentido de referenciar o bom desempenho das proporções de catalisador e álcool nas reações em função da condutividade medida.

Figura 49 - Condutividade da mistura SZCRA/metanol em função do teor de éster obtido no produto reacional.



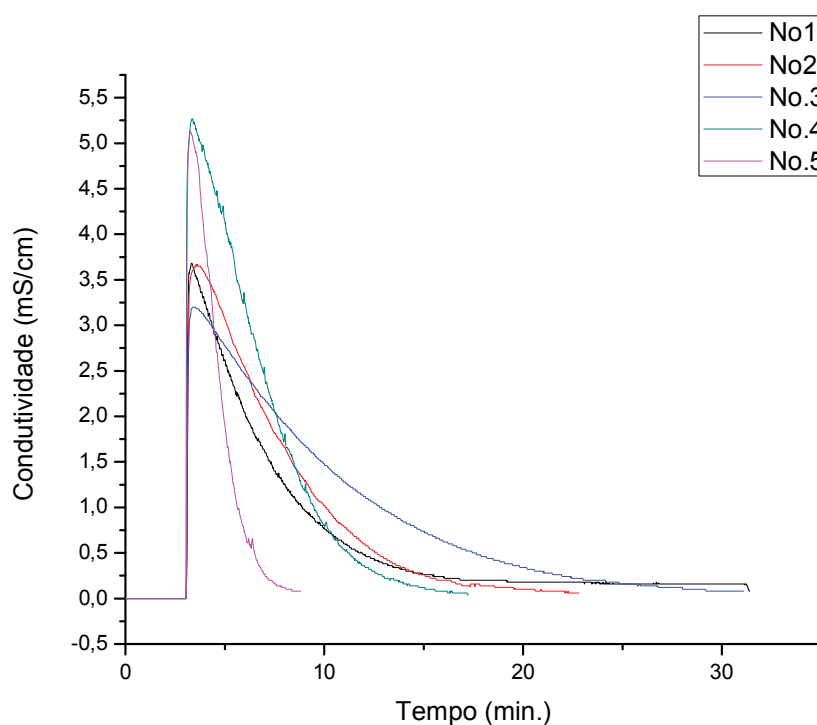
Fonte: Autor

### 6.3. Ajuste de parâmetros oscilatórios em função da condutividade

O estudo procedeu-se utilizando um tubo OBR de 35 cm com dois acessos e duas saídas, tal qual na Figura 48. Na base do tubo reator foram conectadas as bombas de oscilação e de injeção. Uma massa de 300 mg de catalisador foi depositada no interior do tubo sobre fina malha de lã de vidro. No topo do reator foi conectado o eletrodo do condutivímetro, que por sua vez foi conectado e operado por um terminal de computador que fez os registros de condutividade ao longo do tempo. A partir desses registros foi construído o gráfico obtido e apresentado na Figura 50.

Os experimentos foram conduzidos em cinco diferentes combinações de amplitude, frequência e fluxo de modo que se obtiveram os experimentos numerados de 1 a 5. A Figura 50 apresenta o gráfico das cinco curvas de condutividade em função do tempo para cada um dos experimentos.

Figura 50 - Gráficos da condutividade em função do tempo em cada um dos experimentos de otimização dos parâmetros oscilatórios do sistema OBR.



Fonte: Autor



Observando as curvas, é possível classificá-las em dois grupos diferentes: o grupo que contém as curvas 1, 2 e 3; e outro grupo com as curvas 4 e 5. A Tabela 33 apresenta as condições e as características de cada uma das curvas do primeiro grupo, ou seja, 1, 2 e 3.

Tabela 33 – Parâmetros oscilatórios e característica da curva dos experimentos 1, 2 e 3.

<b>Parâmetro</b>	<b>Teste n° 1</b>	<b>Teste n° 2</b>	<b>Teste n° 3</b>
<b>Amplitude</b>	4.0 mm	4.0 mm	8.0 mm
<b>Frequência</b>	4.0 Hz	4.5 Hz	4.5 Hz
<b>Fluxo</b>	1.0 mL/min	1.0 mL/min	1.0 mL/min
	<b>Área = 18,7 ua</b>	<b>Área = 19,6 ua</b>	<b>Área = 25,9 ua</b>

Fonte: Autor

A avaliação de cada experimento e sua comparação com os demais foi feito em função das áreas sob a curva em unidade absoluta e que é apresentada na última linha da Tabela 31 para cada teste.

Observa-se que os testes n° 1 e 2 apresentam condutividade máxima inicial maior que o n° 3 e são bastante similares entre si uma vez que a única diferença entre eles está no parâmetro de frequência oscilatória que aumentou em 12,5% no experimento n° 2. Esse aumento resultou numa área total 4,8% maior. O teste n° 3 apresentou curva similar aos testes 1 e 2, mas um menor pico de condutividade. A grande diferença do teste 3 em relação aos dois primeiros foi um aumento na amplitude oscilatória em 100%, ou seja, era de 4 mm no experimento n° 1 e 2 e foi para 8 mm no teste n° 3. Esta alteração promoveu um aumento de área sob a curva da ordem de 32% em relação ao experimento n° 2.

Os resultados destes experimentos mostram que a influência da frequência é maior que da amplitude uma vez que, analisando proporcionalmente, o ganho de área com o aumento da frequência foi de 4,8% contra 4,0% do ganho obtido como aumento da amplitude. Ou seja, as condições do teste n° 3 são preferíveis em função de sua área, mas uma otimização do método n° 2 poderia alcançar resultados similares apenas operando a frequência oscilatória.

O segundo grupo de experimento, n° 4 e 5, foi realizado sob as condições e características apresentados na Tabela 34.

Tabela 34 – Parâmetros oscilatórios e característica da curva dos experimentos 4 e 5.

<b>Parâmetro</b>	<b>Teste n° 4</b>	<b>Teste n° 5</b>
<b>Amplitude</b>	3.0 mm	4.0 mm
<b>Frequência</b>	2.0 Hz	4.0 Hz
<b>Fluxo</b>	1.0 mL/min	2.0 mL/min
	<b>Área 18,8 ua</b>	<b>Área 9,2 ua</b>

Fonte: Autor

Um comportamento diferente dos demais foi observado para os experimentos n° 4 e 5, sobretudo por causa de sua alta condutividade inicial. Ambos alcançaram 5,2 mS/cm contra não mais que 3,7 mS/cm para o grupo anterior (experimentos n° 1, 2 e 3). Há dois pontos fortes que merecem atenção nestes dois testes: a redução da amplitude e frequência oscilatória, no teste 4, e o forte efeito do aumento do fluxo de metanol em 100% no experimento 5.

O teste 4 apresenta uma grande área sob a curva, em comparação com o teste n° 5, o que representa um maior tempo de atividade catalítica, mas sua condutividade cai rapidamente em comparação com o teste 3, por exemplo. O teste n° 5 além desse problema de rápida queda de condutividade ainda apresenta um alto fluxo de metanol, ou seja, o dobro de todos os outros testes.

A partir dos dados apresentados, pode-se concluir que as condições e características do teste n° 3 foram as mais adequadas para se trabalhar com sistema OBR utilizando SZCRA como catalisador heterogêneo. Estas condições serão empregadas nos testes de batelada para avaliação da performance reacional de SZCRA em OBR em diversas condições estequiométricas.

#### **6.4. Testes de batelada em OBR utilizando SZCRA**

Inicialmente, algumas limitações operacionais de OBR com uso de SZCRA foram observadas porque este sistema é projetado para trabalhar com fluxo e, por conseguinte, com meio líquido. O catalisador em fase sólida, mesmo sendo um fino pó, apresentou limitações como:

- Sedimentação e mistura do catalisador com o líquido do tubo da bomba oscilatória;
- Transferência de massa ineficiente entre os reagentes quando adicionados um por vez;
- Melhor ponto de coleta de amostra da mistura reacional para monitoramento;
- Sedimentação do catalisador durante oscilação;
- Diminuição da eficiência da oscilação em função do uso de suporte na base do tubo para evitar perda de catalisador.

Estes foram os principais problemas verificados inicialmente e que demandaram tempo e dedicação para encontrar soluções eficientes para cada um deles. Seguem-se os experimentos e as condições utilizadas para superar as limitações.

Foram projetados testes reacionais utilizando três estequiometrias de álcool:óleo e o parâmetro condutividade foi utilizado para orientar a atividade do catalisador no diversos testes. Desta forma, foram registradas as condições iniciais de cada um dos sistemas experimentados enquanto mistura catalisador/álcool.

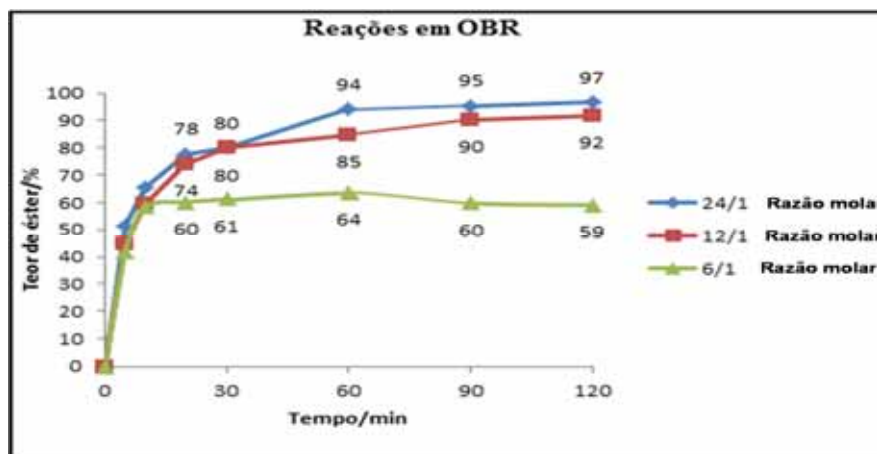
- Razão molar de álcool 6:1 – (20%) – condutividade =  $530 \mu\text{S}/\text{cm} \times 10$ ;
- Razão molar de álcool 12:1 – (40%) – condutividade =  $320 \mu\text{S}/\text{cm} \times 10$ ;
- Razão molar de álcool 24:1 – (80%) – condutividade =  $190 \mu\text{S}/\text{cm} \times 10$ .

O sistema foi montado de forma que somente a bomba oscilatória ficasse conectada ao tubo reator, pois a injeção de reagentes foi melhor sucedida com a medida deles em balança, para óleo e o catalisador, e micropieta, para o álcool, com posterior agitação manual em uma seringa, de onde, após homogeneizada o máximo possível, foi injetada no interior do tubo OBR ao tempo que se acionou o dispositivo de oscilação. Neste momento iniciou-se a contagem do tempo de reação.

A amostragem foi feita com a coleta de amostra através de uma seringa conectada a um fino tubo que alcançou o fundo do tubo reator, de onde foram coletadas todas as amostras ao longo da batelada: 5, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos de reação. Após coletadas, as alíquotas de amostras foram imediatamente diluídas em heptano a fim de neutralizar a reação e assim ter uma comparação real entre todas as amostras.

O desempenho do catalisador e eficiência do sistema OBR foram medidos em função do teor de éster das amostras. A Figura 51 apresenta um gráfico do resultado das análises de teor de éster das amostras versus o tempo de reação em OBR.

Figura 51 – Gráfico do teor de ésteres alcançado pela reação em OBR utilizando SZCRA como catalisador em diferentes razões álcool:óleo (6, 12 e 24:1).



Fonte: Autor

Dos resultados obtidos nas bateladas com OBR observa-se que nos primeiros 10 minutos iniciais de reação praticamente não há diferença entre as três bateladas. Elas alcançaram teor de éster por volta de 60%. A partir desse tempo a batelada com razão molar álcool:óleo 6:1 permaneceu estável, ou seja, o teor de éster manteve-se na faixa de 60%. Isso nos leva a crer que não havia mais álcool para atuar como reagente em excesso deslocando o equilíbrio reacional. O comportamento de equilíbrio é uma característica da transesterificação assim como de uma curva constante, como observado na curva de 6:1 no gráfico.

A partir de 20 minutos de reação, observa-se um comportamento diferenciado de 12 e 24:1 em relação a 6:1, pois os dois continuam evoluindo em teor de éster de maneira similar entre si. Em 20 e 30 minutos de reação, as conversões são as mesmas para eles, ou seja, da ordem de 75 a 80%. A partir de 60 minutos de reação o excesso estequiométrico justifica o ganho de 10% a mais em ésteres para a reação com estequiometria 24:1 em relação a 12:1. No tempo de 90 minutos a reação com 12:1 evolui em 5% ao passo que 24:1 permanece praticamente constante, ou seja, foi de 94 para 95%. Ao final da reação, 120 minutos, a diferença entre essas duas reações é de 5%. A reação com estequiometria 24:1 alcançou 97% em teor de éster ao tempo que 12:1 chegou a apenas 92%.

Diante do observado, pode-se depreender que o excesso alcoólico é vetor determinante da eficiência da reação em reatores OBR utilizando SZCRA e que rapidamente se alcança o equilíbrio reacional em situações de pouco excesso estequiométrico. A melhor performance foi da reação que utilizou maior excesso alcoólico, 24:1, de forma que em 90

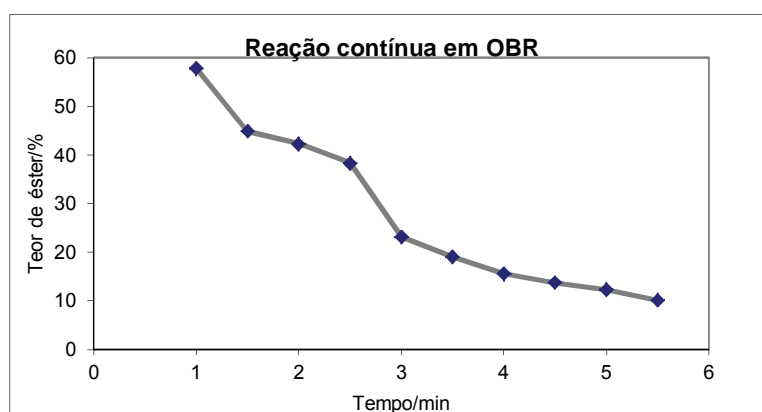
minutos de reação se alcançou o que em sistemas convencionais só foi alcançado em 140 minutos. Isso demonstra a eficiência da agitação do sistema OBR e seu grande potencial para emprego industrial na produção de biodiesel.

### 6.5. Testes de reação contínua em OBR

Utilizando as mesmas condições oscilatórias das reações-teste do item anterior e alterando o tipo de injeção de reagentes, procedeu-se um teste de reação em leito fixo, ou seja, o catalisador foi mantido no interior do reator enquanto que a mistura de óleo + álcool foi injetada numa razão de 1,0 mL/min. Amostras foram coletadas na saída do reator a cada 30 segundos nos primeiros 5,5 minutos de reação. A Figura 52 apresenta um gráfico do teor de éster obtido para cada amostra em função do tempo de reação.

Os testes foram realizados com estequiometria álcool:óleo intermediária, ou seja, 12:1. Tecnologicamente, neste teste o teor de éster quantificado não é tão importante quanto a sua tendência ao longo do tempo de reação. Pode-se observar uma queda significativamente rápida da atividade do catalisador nos primeiros minutos de reação mesmo num fluxo tão baixo quanto o utilizado. Isto nos remete à teorizar a lixiviação de estruturas catalíticas ou ao envenenamento dos sítios ativos da superfície do catalisador. Essa são teorias a serem estudadas a fim de melhorar a performance do material quanto ao reuso.

Figura 52 - Gráfico do teor de éster, de amostras de biodiesel sintetizado em reação contínua em leito fixo, em função do tempo de reação.

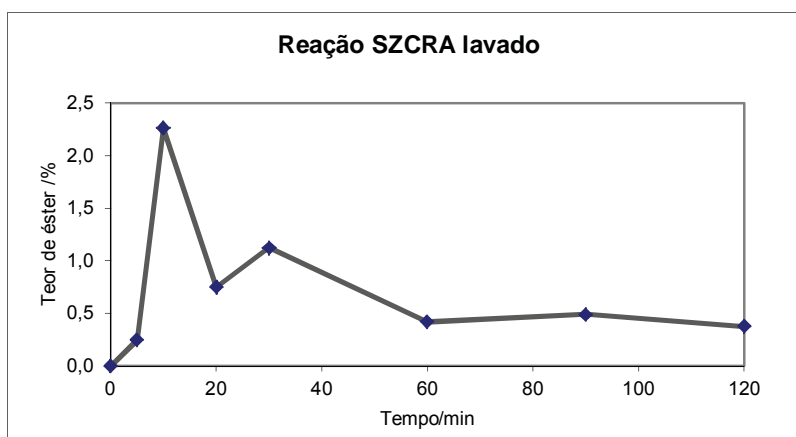


Fonte: Autor

No sentido de avaliar o comportamento do catalisador SZCRA no reuso, ou seja, lavado com metanol, procedeu-se um teste reacional em batelada com esse material em reator

OBR. A condutividade da mistura álcool/SZCRA para a primeira reação é da ordem de  $500 \mu\text{S}/\text{cm} \times 10$ , e conversão 98%, e para a segunda reação essa condutividade caiu para menos  $50,0 \mu\text{S}/\text{cm} \times 10$ . Na reação utilizando o catalisador nas condições de reuso, num tempo reacional de 120 minutos e com amostras coletadas em 10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos, observou-se teor éster não maior que 2,5%, aos 10 minutos, como pode ser observado no gráfico da Figura 53.

Figura 53 – Gráfico do teor de éster de batelada em OBR utilizando SZCRA pela segunda vez (lavado).



Fonte: Autor

Em sistema de reator convencional foram obtidos resultados similares, todavia a segunda reação alcançou teor de éster de 8,0%. Isso pode ter sido devido à menor eficiência da agitação magnética em comparação com OBR na primeira reação. Ou seja, no reator OBR o catalisador foi mais desgastado, ou envenenado, que no reator convencional na primeira reação.

De maneira geral pode-se atribuir um grande potencial para o emprego de sistemas OBR na reação de produção de biodiesel com catalisador em fase heterogênea. Muitos outros parâmetros ainda podem ser avaliados e/ou melhorados do ponto de vista da engenharia de processo, sobretudo.

## 7. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Algumas considerações devem ser feitas sobre os resultados obtidos nesta pesquisa uma vez que a mesma tomou rumos inesperados, gerando um leque de novos horizontes de pesquisa.

- a) Sr e Zr como base para a síntese de um catalisador – O princípio norteador da aplicação desses metais como base para a síntese de um óxido misto foi a comprovada atividade deles na transesterificação alcalina, para SrO, e ácida, para ZrO<sub>2</sub>. Embora não tenha sido caracterizado o caráter ácido e/ou básico do material obtido a alta atividade catalítica e a coexistência de uma fase ZrO<sub>2</sub> na matriz direcionam para um grande potencial anfótero.
- b) Rota de síntese - O método de síntese, rota citrato amorfo, não foi eficiente na produção de um material puro, todavia direcionou a formação de uma combinação de fases numa matriz altamente eficiente na catálise da transesterificação. A rota citrato demonstrou ser um método bastante reprodutivo que emprega um pequeno número de reagentes de toxicidade muito baixa e com etapas simples de preparo.
- c) Caracterização do catalisador - A caracterização da matriz SZCRA demonstrou que sua composição, embora sendo majoritariamente perovskita SrZrO<sub>3</sub> (+/- 50%), contém fases óxido de zircônio, hidróxido e carbonato de estrôncio que permanecem mesmo após calcinação a 900 °C. Estas fases foram confirmadas por DRX e IV.
- d) Potencial da fase ZrO<sub>2</sub> - A presença da fase ZrO<sub>2</sub> sustenta estudos futuros com a matriz SZCRA utilizando óleos de baixa qualidade e alta acidez, tal como óleos residuais e/ou matérias graxas. Desta forma, um estudo das características ácidas e básicas da superfície de SZCRA serão muito importantes.
- e) Contribuição da matriz SZCRB - A matriz SZCRB, composta praticamente por SrZrO<sub>3</sub> e SrCO<sub>3</sub>, foi bastante útil para orientar a conclusão da não atividade catalítica destas duas fases.
- f) Estudo da atividade catalítica das fases isoladas - O estudo da atividade das fases isoladas foi realizado utilizando Sr(OH)<sub>2</sub> e SrCO<sub>3</sub> e demonstrou que realmente a fase carbonato tanto não é ativa como não inibe atividade de outras fases junto à ela. Ao mesmo tempo, a fase monohidratada do hidróxido de estrôncio apresentou-se como excelente catalisador alcalino de modo a apresentar resultados melhores que catalisadores convencionais, como NaOH ou KOH.

- g) Hidróxidos terrosos - Os resultados obtidos como uso de  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  como catalisador heterogêneo não somente o sustentam como opção altamente viável de catalisador alcalino como abrem um precedente para aprofundamento de estudo de outros hidróxidos em condições não usuais de umidade e acidez do óleo.
- h) Perspectivas para SZCRA – esta matriz demanda uma série de ajustes que podem levar à sua consolidação como eficiente catalisador anfótero, tais como: ajuste de síntese a fim de reduzir a formação de carbonato e aumentar a ocorrência de zirconato; Buscar a síntese de outras matrizes perovskitas baseadas em metais de transição, como estanho em lugar do estrôncio. Estanho é uma das primeiras opções; Estudo de sua atividade em condições ácidas; etc.
- j) Horizontes para hidróxido de estrôncio - Estudos futuros com  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  devem tanger aspectos como ajuste da síntese para reduzir formação de carbonato, recuperação e reuso, suporte do catalisador em substratos de maior dimensão, otimização das condições reacionais etílica.
- k) Quanto ao uso de OBR – Os estudos feitos com o uso de reator OBR demonstraram o grande ganho que se tem com o uso desses sistemas. Os resultados utilizando SZCRA sustentam um aprofundamento de estudo utilizando também hidróxido de estrôncio assim como utilizar o sistema para trabalhar com reações ácidas que, regularmente, demandam condições reacionais bastante enérgicas. A eficiência do sistema OBR pode compensar fatores como aquecimento e tempo reacional de modo a tornar essas reações viáveis em condições mais brandas.

## 8. CONCLUSÕES

Por rota citrato amorfo foi sintetizada uma matriz baseada em estrôncio e zircônio (SZCRA) com atividade catalítica para a transesterificação com rendimento da ordem de 98%. A matriz constitui-se de 51%  $\text{SrZrO}_3$  e o restante de fases óxido de zircônio (7,0%), carbonato (24,5%) e hidróxido (17,5%) de estrôncio. As fases zirconato e carbonato não apresentaram atividade catalítica para nos materiais sintetizados. A reação utilizando a matriz como catalisador converteu até 98% de óleo em ésteres em condições relativamente brandas quando comparadas com a maioria de outros sistemas heterogêneos. Estas condições foram



ainda melhoradas com o uso de sistema de reator OBR em *scale-up*. A presença da fase  $ZrO_2$  na matriz atende à projeção de obtenção de catalisador com sítios ácidos e básicos. A fase hidróxido de estrôncio hidratada apresentou atividade catalítica resultando em conversões de 98% para percentual de catalisador de apenas 0,4%. Os testes de solubilização de  $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$  em metanol confirmam seu caráter heterogêneo. A matriz SZCRA mostrou bons rendimentos reacionais para reuso por até três ciclos, todavia, tanto para SZCRA quanto para o hidróxido de estrôncio, são necessários estudos mais aprofundados a fim de entender as alterações sofridas pelo material e assim poder estabelecer estratégias de reativação e reuso.

Como um todo se conclui que, de acordo com os resultados, os objetivos iniciais foram não somente alcançados como também superados. Abrem-se, a partir deste estudo várias vertentes que demandam investigação e estudo para trabalhos futuros. A contribuição acadêmica que este estudo traz vai além do desenvolvimento tecnológico de materiais, pois a formação e enriquecimento de recursos humanos na área de materiais e biocombustíveis foi uma constante e muito bem sucedida.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, F. R.; ALVES, M. B.; MACÁDO, C. C. S.; ZARA, L. F.; SUAREZ, P. A. Z. New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 227, n. 1/2, p. 263-267, 2005.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO GAS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Biocombustíveis**. Brasília, DF, 2012. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=470>>. Acesso em: 22 fev. 2010.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO GAS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 14 de 11 de Maio de 2012. Dispõe sobre os parâmetros de qualidade do biodiesel. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 12 jan. 2010. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml)>. Acesso em: 22 Jun. 2012.
- AL-WIDYAN, M. I.; AL-SHYOUKH, A. O. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 85, n. 3, p. 253-256, 2002.
- ALAJBEG, I.; KRNJEVIĆ-PEZIĆ, G.; ALAJBEG, I.; SMEH-SKRBIN, A.; VRŽOGIĆ, P. Comparison of the composition of some petroleum samples which may be applied for skin and mucous membrane treatment. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 22, n. 1, p. 75-84, 2000.
- ALCOCK, C. B.; DOSHI, R. C.; SHEN, Y. Perovskite electrodes for sensors. **Solid State Ionics**, v. 51, n. 3/4, p. 281-289, 1992.
- ARUNA, S. T.; MUKASYAN, A. S. Combustion synthesis and nanomaterials. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 12, n. 3/4, p. 44-50, 2008.
- BACCE, E. D.; PIRES, A. M.; DAVALOS, M. R.; JAFELICCI JUNIOR, M. Thermal decomposition and rehydration of strontium oxalate: morphological evolution. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, n. 6, p. 443-452, 2001.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substance. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 73, p. 373, 1951,
- BAYTHOUN, M. S. G.; SALE, F. R. Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process. **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 9, p. 2757-2769, 1982.
- BEEK, H. P.; MÜLLER, F.; HABERKORN, R.; WILHELM, D. Synthesis of perovskite type compounds via different routes and their X-ray characterization. **Nanostructured Materials**, v. 6, n. 5/8, p. 659-662, 1995.
- BILINSKI, H.; POKRIĆ, B.; PUČAR, Z. Studies of the system zirconyl-chloride-ammonium oxalate in aqueous solution. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 33, n. 10, p. 3409-3416, 1971.
- BONELLI, B.; COZZOLINO, M.; TESSER, R.; DI SERIO, M.; PIUMETTI, M.; GARRONE, E.; SANTACESARIA, E. Study of the surface acidity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts by means of FTIR measurements of CO and NH<sub>3</sub> adsorption. **Journal of Catalysis**, v. 246, n. 2, p. 293-300, 2007.

BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J. A. New heterogeneous process for biodiesel production: a way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catalysis Today**, v. 106, n. 1/4, p. 190-192, 2005.

BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. **Programa Brasileiro de Biocombustíveis. Rede Brasileira de Biodiesel-PROBIODIESEL**. Brasília, DF, 2002. 19 p.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento da Indústria e Comércio Exterior. Resolução CIMA nº 01 de 31 de agosto de 2010. Dispõe sobre a adição de etanol anidro combustível à gasolina. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 12 jan. 2010. Disponível em: <[http://www.udop.com.br/download/legislacao/comercializacao/institucional\\_site\\_juridico/12jan10\\_re\\_s\\_cima\\_1\\_adicao\\_etanol.pdf](http://www.udop.com.br/download/legislacao/comercializacao/institucional_site_juridico/12jan10_re_s_cima_1_adicao_etanol.pdf)>. Acesso em: 30 jun. 2011.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Boston: Academic Press, 1990. 910 p.

BUYEVSKAYA, O. V.; ROTHAEDEL, M.; ZANTHOFF, H. W.; BAERNS, M. Transient studies on the role of oxygen activation in the oxidative coupling of methane over Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO, and MgO catalytic surfaces. **Journal of Catalysis**, v. 150, n. 1, p. 71-80, 1994.

CAFFARENA, V. R.; OGASAWARA, T.; CAPITANEO, J. L.; PINHO, M. S. Co<sub>2</sub>Z Hexaferrite obtained by the citrate precursor method in an inert atmosphere. **Revista Matéria**, v. 13, n. 2, p. 374-379, 2008.

CARVALHO, L. M. G. **Síntese e caracterização de catalisadores a base de óxidos metálicos para a produção de biodiesel de mamona e babaçu**, 2009. 169 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2009.

CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; SCZANCOSKI, J. C.; LONGO, V. M.; ERLO, R.; ESCOTE, M. T.; LONGO, E.; VARELA, J. A. SrZrO<sub>3</sub> powders obtained by chemical method: synthesis, characterization and optical absorption behaviour. **Solid State Sciences**, v. 9, n. 11, p. 1020-1027, 2007.

CHICK, L. A.; PEDERSON, L. R.; MAUPIN, G. D.; BATES, J. L.; THOMAS, L. E.; EXARHOS, G. J. Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. **Materials Letters**, v. 10, n. 1-2, p. 6-12, 1990.

CIMINO, S.; COLONNA, S.; DE ROSSI, S.; FATICANTI, M.; LISI, L.; PETTITI, I.; PORTA, P. Methane combustion and CO oxidation on zirconia-supported La, Mn Oxides and LaMnO<sub>3</sub> perovskite. **Journal of Catalysis**, v. 205, n. 2, p. 309-317, 2002.

CINTRA, F. N.; ANDRADE, P.; ALVES, M. C. M. **Avaliação dos reflexos do Protocolo de kyoto no setor sucroalcooleiro**. Disponível em: <<http://cori.rei.unicamp.br>>. Acesso em: 25 ago. 2010.

COSTA, R. C. D. Potential for producing bio-fuel in the Amazon deforested areas. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 5, p. 405-415, 2004.

COURTY, P.; AJOT, H.; MARCILLY, C.; DELMON, B. Oxydes mixtes ou en solution solide sous forme très divisée obtenus par décomposition thermique de précurseurs amorphes. **Powder Technology**, v. 7, n. 1, p. 21-38, 1973.

CRYSTALLOGRAPHICA: a software toolkit for crystallography. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, p. 418-419, 1997.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 3893-3946, 2004.

DAS, R. S.; AGRAWAL, Y. K. Raman spectroscopy: recent advancements, techniques and applications. **Vibrational Spectroscopy**, v. 57, n. 2, p. 163-176, 2011.

DE LIGNY, D.; RICHEL, P. High-temperature heat capacity and thermal expansion of SrTiO<sub>3</sub> and SrZrO<sub>3</sub> perovskites. **Physical Review B**, v. 53, n. 6, p. 3013-3022, 1996.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 1, p. 207-217, 2008.

DI SERIO, M.; APICELLA, B.; GRIECO, G.; IENGO, P.; FIOCCA, L.; PO, R.; SANTACESARIA, E. Kinetic and catalytic aspects of dimethylterephthalate transesterification also through the use of model molecules. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 130, n. 3, p. 233-240, 1998.

DINESCU, R.; PREDA, M. Thermal decomposition of strontium hydroxide. **Journal of Thermal Analysis**, v. 5, p. 465-473, 1973.

DOSSIN, T. F.; REYNIERS, M. F.; MARIN, G. B. Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 62, n. 1/2, p. 35-45, 2006.

DOSSIN, T. F.; REYNIERS, M. F.; BERGER, R. J.; MARIN, G. B. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, n. 1/2, p. 136-148, 2006.

ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; RODRIGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus L.* oils with ethanol. **Energy & Fuels**, v. 16, n. 2, p. 443-450, 2002.

ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO). **Energy**, v. 36, n. 9, p. 2693-2700, 2011a.

ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3787-3809, 2011b.

FERRI, D.; FORNI, L.; DEKKERS, M. A. P.; NIEUWENHUYIS, B. E. NO reduction by H<sub>2</sub> over perovskite-like mixed oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, n. 4, p. 339-345, 1998.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, v. 1989. 352 p.

FIZ KARLSRUHE AND THE NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY . **Inorganic Crystal Structure Database**. 2005. Disponível em: < <http://icsd.fiz-karlsruhe.de/w10001.dotlib.com.br/icsd/StartActionPath.do;jsessionid=1F5CFF772A77243C008D748CDE33C706>>. Acesso em: 08 set. 2011.

FLORES, É. M. M.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F.; KNAPP, G. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels - a brief overview and recent applications. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p. 1051-1064, 2007.

FORNASIERO, P.; DIMONTE, R.; RAO, G. R.; KASPAR, J.; MERIANI, S.; TROVARELLI, A.; GRAZIANI, M. Rh-loaded CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid-solutions as highly efficient oxygen exchangers:

dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural-properties. **Journal of Catalysis**, v. 151, n. 1, p. 168-177, 1995.

FORNI, L.; OLIVA, C.; BARZETTI, T.; SELLI, E.; EZERETS, A. M.; VISHNIAKOV, A. V. FT-IR and EPR spectroscopic analysis of  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$  perovskite-like catalysts for NO reduction by CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 13, n. 1, p. 35-43, 1997.

FREITAS, T. Portas abertas para a energia do agronegócio. **Revista Agrinova**, v. 50, n. 5, p. 30-33, 2005.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

FUMO, D. A.; JURADO, J. R.; SEGADÃES, A. M.; FRADE, J. R. Combustion synthesis of iron-substituted strontium titanate perovskites. **Materials Research Bulletin**, v. 32, n. 10, p. 1459-1470, 1997.

FURUSAKI, A.; KONNO, H.; FURUICHI, R. Pyrolytic process of La(III), Cr(VI) precursor for the perovskite type lanthanum chromium oxide. **Thermochimica Acta**, v. 253, p. 253-264, 1995.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. **Catalysis Communications**, v. 5, n. 12, p. 721-723, 2004.

GALLAGHER, P. K.; JOHNSON, D. W. Jr.; REMEIKA, J. P.; SCHREY, F.; TRIMBLE, L. E.; VOGEL, E. M.; VOORHOEVE, R. J. H. The activity of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  without Pt and  $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$  with varying Pt contents for the catalytic oxidation of CO. **Materials Research Bulletin**, v. 10, n. 6, p. 529-538, 1975.

GATEHOUSE, B. M.; LIVINGSTONE, S. E.; NYHOLM, R. S. The infrared spectra of some simple and complex carbonates. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3137-3142, 1958.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area, and porosity**. 2nd ed. London: Academic Press, 1982. 303 p.

GUIDI, G.; SOLCA, M.; VILLA, P.; GHERARDI, L. BPSCCO-Ag powders by a wet method and a low-carbon content for tape preparation. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 8, p. 2219-2227, 1997.

GURAV, A.; KODAS, T.; PLUYM, T.; XIONG, Y. Aerosol processing of materials. **Aerosol Science and Technology**, v. 19, p. 411-452, 1993.

HANSEN, K. K.; SKOU, E. M.; CHRISTENSEN, H.; TUREK, T. Perovskites as catalysts for the selective catalytic reduction of nitric oxide with propene: relationship between solid state properties and catalytic activity. **Journal of Catalysis**, v. 199, n. 1, p. 132-140, 2001.

HATTORI, H.; SHIMA, M.; KABASHIMA, H. Alcoholysis of ester and epoxide catalyzed by solid bases. In: AVELINO CORMA, F. V. M. S. M.; JOSÉ LUIS, G. F. (Ed.). **Studies in surface science and catalysis: proceedings of the 12th International Congress on Catalysis - New York: Elsevier Science**, 2000. v. 130, p. 3507-3512.

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

- HOLLAND, T. J. B.; REDFERN, S. A. T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. **Mineralogical Magazine**, v. 61, p. 67-77, 1997.
- INABA, H.; HAYASHI, H.; SUZUKI, M. Structural phase transition of perovskite oxides  $\text{LaMO}_3$  and  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MO}_3$  with different size of B-site ions. **Solid State Ionics**, v. 144, n. 1/2, p. 99-108, 2001.
- INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Powder diffraction file**: release 2003. Newton Square, 2003. 1 CD-ROOM. PDF-2.
- ISHIKAWA, H.; OOHIRA, K.; NAKAJIMA, T.; AKIYAMA, T. Combustion synthesis of  $\text{SrTiO}_3$  using different raw materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 454, n. 1/2, p. 384-388, 2008.
- ISUPOVA, L. A.; TSYBULYA, S. V.; KRYUKOVA, G. N.; ALIKINA, G. M.; BOLDYREVA, N. N.; YAKOVLEVA, I. S.; IVANOV, V. P.; SADYKOV, V. A. Real structure and catalytic activity of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+d}$  perovskites. **Solid State Ionics**, v. 141/142, p. 417-425, 2001.
- KAKIHANA, M. Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 7-55, 1996.
- KAKIHANA, M.; ARIMA, M.; YOSHIMURA, M.; IKEDA, N.; SUGITANI, Y. Synthesis of high surface area  $\text{LaMnO}_{3+d}$  by a polymerizable complex method. **Journal of Alloys and Compound**, v. 283, n. 1/2, p. 102-105, 1999a.
- KAKIHANA, M.; KATO, S.; PETRYKIN, V.; BÄCKSTRÖM, J.; BÖRJESSON, L.; OSADA, M. A simple and reproducible way to synthesize  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  under 1 atm of oxygen by amorphous citrate method. **Physica C: Superconductivity**, v. 321, n. 1/2, p. 74-80, 1999b.
- KANNAN, G. R.; KARVEMBU, R.; ANAND, R. Effect of metal based additive on performance emission and combustion characteristics of diesel engine fuelled with biodiesel. **Applied Energy**, v. 88, n. 11, p. 3694-3703, 2011.
- KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3439-3443, 2008.
- KESKIN, A.; GÜRÜ, M.; ALTIPARMAK, D. Biodiesel production from tall oil with synthesized Mn and Ni based additives: effects of the additives on fuel consumption and emissions. **Fuel**, v. 86, n. 7-8, p. 1139-1143, 2007.
- KESKIN, A.; GÜRÜ, M.; ALTIPARMAK, D. Influence of tall oil biodiesel with Mg and Mo based fuel additives on diesel engine performance and emission. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6434-6438, 2008.
- KINGSLEY, J. J.; PATIL, K. C. A novel combustion process for the synthesis of fine particle  $\alpha$ -alumina and related oxide materials. **Materials Letters**, v. 6, n. 11-12, p. 427-432, 1988.
- KINGSLEY, J. J.; PEDERSON, L. R. Combustion synthesis of perovskite  $\text{LnCrO}_3$  powders using ammonium dichromate. **Materials Letters**, v. 18, n. 1-2, p. 89-96, 1993.
- KINGSLEY, J.; MANICKAM, N.; PATIL, K. Combustion synthesis and properties of fine particle fluorescent aluminous oxides. **Bulletin of Materials Science**, v. 13, n. 3, p. 179-189, 1990.
- KINGSLEY, J. J.; SURESH, K.; PATIL, K. C. Combustion synthesis of fine-particle metal aluminates. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 2, p. 1305-1312, 1990.

KLEVELAND, K.; EINARSRUD, M. A.; GRANDE, T. Sintering of LaCoO<sub>3</sub> based ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 2, p. 185-193, 2000.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **The biodiesel handbook**. Champaign: AOCS, 2005. v. 1, 206 p.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p. 102-113, 1978.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R.B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos: National Laboratory Report LAUR, 1994. p. 86-748.

LEE, D. W.; PARK, Y. M.; LEE, K. Y. Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 13, n. 2, p. 63-77, 2009.

LEE, S. K.; CHUNG, K. W.; KIM, S. G. Preparation of various composite TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ultrafine particles by vapor-phase hydrolysis. **Aerosol Science and Technology**, v. 36, n. 6, p. 763-770, 2002.

LENCKA, M. M.; NIELSEN, E.; ANDERKO, A.; RIMAN, R. E. Hydrothermal synthesis of carbonate-free strontium zirconate: thermodynamic modeling and experimental verification. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 5, p. 1116-1125, 1997.

LIMA, J. R. D. O.; SILVA, R. B. D.; MOURA, E. M. D.; MOURA, C. V. R. D. Biodiesel of tucum oil, synthesized by methanolic and ethanolic routes. **Fuel**, v. 87, n. 8-9, p. 1718-1723, 2008.

LIMA, J. R. D. O.; SILVA, R. B. D.; SILVA, C. C. M. D.; SANTOS, L. S. S. D.; SANTOS JUNIOR, J. R. D.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. D. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, p. 600-603, 2007.

LIMA, J. R. O. **Síntese e caracterização físico-química, térmica e espectroscópica de biodiesel de babaçu (*Orbignya SP.*), tucun (*Astrocaryum vulgare*), macaúba (*Acrocomia aculeata*) e soja (*Glycine max*) por rota alcalina metilica e etilica**. 2005. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Departamento de Química, Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2005.

LIN, C.; ZHANG, C.; LIN, J. Phase transformation and photoluminescence properties of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> powders prepared via the Pechini-type sol-Gel process. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 8, p. 3300-3307, 2007.

LIN, J.; YU, M.; LIN, C.; LIU, X. Multifunctional oxide optical materials via the versatile Pechini-type sol-gel process: synthesis and characteristics. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 16, p. 5835-5845, 2007.

LIU, C-Y.; TSENG, T-Y. Resistance switching properties of sol-gel derived SrZrO<sub>3</sub> based memory thin films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 7, p. 2157-2161, 2007.

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

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G. J. Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 243, n. 2, p. 221-228, 2006.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, p. 670-673, 2004.



- LÓPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. J. Esterification and transesterification on tungstated zirconia: effect of calcination temperature. **Journal of Catalysis**, v. 247, n. 1, p. 43-50, 2007.
- LÓPEZ, M. D. C. B.; FOURLARIS, G.; RAND, B.; RILEY, F. L. Characterization of barium titanate powders: barium carbonate identification. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 7, p. 1777-1786, 1999.
- LUO, J.; SHI, R. Acrolein induces oxidative stress in brain mitochondria. **Neurochemistry International**, v. 46, n. 3, p. 243-252, 2005.
- LUTZ, H. D.; ECKERS, W.; SCHNEIDER, G.; HAEUSELER, H. Raman and infrared spectra of barium and strontium hydroxides and hydroxide hydrates. **Spectrochimica Acta, Part A**, v. 37, n. 7, p. 561-567, 1981.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.
- MAHADIK, N. D.; PUNTAMBEKAR, U. S.; BASTAWDE, K. B.; KHIRE, J. M.; GOKHALE, D. V. Production of acidic lipase by *Aspergillus niger* in solid state fermentation. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 5, p. 715-721, 2002.
- MANAHAN, S. E. **Fundamentals of environmental chemistry**. 3rd ed. New York: CRC Press, 2009. 1264 p.
- MARIANI, A.; VILLA, P. L. Preparation of YBCO-Ag composites with low carbon contents by a wet method. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 12, p. 3113-3120, 1994.
- MATSUDA, T.; YAMANAKA, S.; KUROSAKI, K.; KOBAYASHI, S-I. High temperature phase transitions of SrZrO<sub>3</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 351, n. 1/2, p. 43-46, 2003.
- McNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. **IUPAC compendium of chemical terminology**. 2nd ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1997. 464 p.
- MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.
- MEIRELLES, F. S. **Biodiesel**. Brasília, DF: Federação de Agricultura do Estado de São Paulo, 2003. 27 p.
- MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, p. 1272-1276, 2011.
- MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998. 144 p.
- MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química orgânica**. 6. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1978. 1291 p.
- NGUYEN, S. V.; SZABO, V.; TRONG ON, D.; KALIAGUINE, S. Mesoporous silica supported LaCoO<sub>3</sub> perovskites as catalysts for methane oxidation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 54, n. 1/2, p. 51-61, 2002.



NI, X.; MacKLEY, M. R.; HARVEY, A. P.; STONESTREET, P.; BAIRD, M. H. I.; RAMA RAO, N. V. Mixing through oscillations and pulsations: guide to achieving process enhancements in the chemical and process industries. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 81, n. 3, p. 373-383, 2003.

NIETO, S.; POLANCO, R.; ROQUE-MALHERBE, R. Absorption kinetics of hydrogen in nanocrystals of BaCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-Î´</sub> proton-conducting perovskite. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 6, p. 2809-2818, 2007.

O'CONNELL, M.; NORMAN, A. K.; HÜTTERMANN, C. F.; MORRIS, M. A. Catalytic oxidation over lanthanum-transition metal perovskite materials. **Catalysis Today**, v. 47, n. 1/4, p. 123-132, 1999.

PARENTE, E. J. S. **Proposta de um óleo diesel alternativo**. 1993. 175 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1993.

PARENTE, E. J. S.; PEREIRA, J. A. B.; PARENTE JUNIOR, E. J. D. S.; SANTOS JUNIOR, J. N. **Biodiesel**: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Tecbio, 2003. 41 p.

PARK, J. Y.; KIM, D. K.; LEE, J. S. Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1, p. S62-S65, 2010.

PEDERSON, L. R.; MAUPIN, G. D.; WEBER, W. J.; McREADY, D. J.; STEPHENS, R. W. Combustion synthesis of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>: glycine/metal nitrate method. **Materials Letters**, v. 10, n. 9-10, p. 437-443, 1991.

POPA, M.; FRANTTI, J.; KAKIHANA, M. Characterization of LaMeO<sub>3</sub> (Me: Mn, Co, Fe) perovskite powders obtained by polymerizable complex method. **Solid State Ionics**, v. 154-155, p. 135-141, 2002.

POTDAR, H. S.; DESHPANDE, S. B.; PATIL, A. J.; DESHPANDE, A. S.; KHOLLAM, Y. B.; DATE, S. K. Preparation and characterization of strontium zirconate (SrZrO<sub>3</sub>) fine powders. **Materials Chemistry and Physics**, v. 65, n. 2, p. 178-185, 2000.

PULLAR, R. C.; TAYLOR, M. D.; BHATTACHARYA, A. K. Blow spun strontium zirconate fibres produced from a sol-gel precursor. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 13, p. 3229-3232, 1998.

REDDY, V. B.; MEHROTRA, P. N. Infrared and thermal studies of strontium zirconyl oxalate hexahydrate. **Thermochimica Acta**, v. 31, n. 3, p. 349-355, 1979.

REIS, N.; HARVEY, A.; MacKLEY, M. R.; VICENTE, A. A.; TEIXEIRA, J. A. Fluid mechanics and design aspects of a novel oscillatory flow screening mesoreactor. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 83, n. A4, p. 357-371, 2005.

ROBBINS, S. A.; RUPARD, R. G.; WEDDLE, B. J.; MAULL, T. R.; GALLAGHER, P. K. Some observations on the use of strontium carbonate as a temperature standard for DTA. **Thermochimica Acta**, v. 269-270, p. 43-49, 1995.

RODRIGUES, L. F.; PAZ DE MATTOS, J. C.; DRESSLER, V. L.; POZEBON, D.; DE MORAES FLORES, É. M. Determination of cadmium, copper and lead in alumina based catalysts by direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p. 933-938, 2007.

ROJAS, M. L.; FIERRO, J. L. G.; TEJUCA, L. G.; BELL, A. T. Preparation and characterization of  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  perovskite oxides. **Journal of Catalysis**, v. 124, n. 1, p. 41-51, 1990.

ROQUE-MALHERBE, R. M. A. **The physical chemistry of materials: energy and environmental applications**. Boca Raton: CRC Press, 2009. 500 p.

ROSSIGNOL, S.; MADIÉ, Y.; DUPREZ, D. Preparation of zirconia-ceria materials by soft chemistry. **Catalysis Today**, v. 50, n. 2, p. 261-270, 1999.

ROTH, P. Particle synthesis in flames. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31, n. 2, p. 1773-1788, 2007.

RYAN, T. P. Fractional factorial designs with two levels. In: \_\_\_\_\_. **Modern experimental design**: New York: John Wiley & Sons, 2006. p. 169-247.

SADAOKA, Y.; TRAVERSA, E.; NUNZIANTE, P.; SAKAMOTO, M. Preparation of Perovskite-type  $\text{LaFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$  by thermal decomposition of heteronuclear complex,  $\text{La}[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  for electroceramic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 261, n. 1-2, p. 182-186, 1997.

SARACCO, G.; GEOBALDO, F.; BALDI, G. Methane combustion on Mg-doped  $\text{LaMnO}_3$  perovskite catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 20, n. 4, p. 277-288, 1999.

SATO, Y.; PETRYKIN, V.; KAKIHANA, M.; OSADA, M.; YAMAGUCHI, A.; TOCHIHARA, S.; TANAKA, Y.; YASUOKA, H.; MAZAKI, H. Synthesis of  $(\text{Ca}_x\text{La}_{1.00-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_z$  tetragonal superconductor by amorphous metal complex method. **Solid State Ionics**, v. 151, n. 1/4, p. 299-304, 2002.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemistry Society**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SEM WAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2151-2161, 2011.

SHAMSHUDDIN, S. Z. M.; NAGARAJU, N. Liquid phase transesterification of methyl salicylate and phenol over solid acids: kinetic studies. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 273, n. 1/2, p. 55-63, 2007.

SHIMADA, Y.; WATANABE, Y.; SUGIHARA, A.; TOMINAGA, Y. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 17, n. 3/5, p. 133-142, 2002.

SILVA, P. R. N. D. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 35-41, 2004.

SILVA, R. B.; LIMA, J. R. D. O.; LIMA NETO, A. F.; SANTOS, L. S. S. D.; CHAVES, M. H.; SANTOS JUNIOR, J. R. D.; LIMA, G. M. D.; MOURA, E. M. D.; MOURA, C. V. R. D. Catalysts of Cu(II) and Co(II) ions adsorbed in chitosan used in transesterification of soy bean and babassu oil: a new route for biodiesel syntheses. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 15, p. 6793-6798, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Spectrometric identification of organic compounds**. 6th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997. 482 p.

SOUZA, M.; AGUIEIRAS, E.; SILVA, M. D.; LANGONE, M. Biodiesel synthesis via esterification of feedstock with high content of free fatty acids. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 154, n. 1, p. 74-88, 2008.

SOUZA, R. A.; KILNER, J. A. Oxygen transport in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$  perovskites: Part I. Oxygen tracer diffusion. **Solid State Ionics**, v. 106, n. 3-4, p. 175-187, 1998.

SUN, Z.; AXELBAUM, R. L.; CHAO, B. H. A multicomponent sectional model applied to flame synthesis of nanoparticles. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 29, n. 1, p. 1063-1069, 2002.

SUP SONG, K.; KLVANA, D.; KIRCHNEROVA, J. Kinetics of propane combustion over  $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$  perovskite. **Applied Catalysis A: General**, v. 213, n. 1, p. 113-121, 2001.

SUWANNAKARN, K.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G. Solid brönsted acid catalysis in the gas-phase esterification of acetic acid. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 22, p. 7050-7056, 2007.

TANABE, K.; YAMAGUCHI, T. Acid-base bifunctional catalysis by  $\text{ZrO}_2$  and its mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 20, n. 2, p. 185-197, 1994.

TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G. **Properties and applications of perovskite-type oxides**. New York: Marcel Dekker, 1993. 382 p.

TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G.; TASCAN, J. M. D.; ELEY, D. D.; PINES, H.; PAUL, B. W. Structure and reactivity of perovskite-type oxides. **Advances in Catalysis**, v. 36, p. 237-328, 1989.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001.

TOMASEVIC, A. V.; SILER-MARINKOVIC, S. S. Methanolysis of used frying oil. **Fuel Processing Technology**, v. 81, n. 1, p. 1-6, 2003.

TRAVERSA, E.; NUNZIANTE, P.; SANGALETTI, L.; ALLIERI, B.; DEPERO, L. E.; AONO, H.; SADAOKA, Y. Synthesis and structural characterization of trimetallic perovskite-type rare-earth orthoferrites,  $\text{La}_x\text{Sm}_{1-x}\text{FeO}_3$ . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 5, p. 1087-1092, 2000.

UVAROV, V.; POPOV, I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials. **Materials Characterization**, v. 58, n. 10, p. 883-891, 2007.

VARMA, H. K.; MUKUNDAN, P.; WARRIER, K. G. K.; DAMODARAN, A. D. Flash combustion synthesis of cerium oxide. **Journal of Materials Science Letters**, v. 9, n. 4, p. 377-379, 1990.

VIPARELLI, P.; ERAMO, P.; DI RENZO, R.; VILLA, P. A new citrate route for the synthesis of catalysts easy to scale-up and environmentally friendly. In: GAIGNEAUX, E. M.; DEVILLERS, M.; DE VOS, D. E.; HERMANS, S.; RUIZ, P. (Ed.). **Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts**. Amsterdam: Elsevier, 2006. p.977-984. (Studies in surface science and catalysis, 162).

VOORHOEVE, R. J. H.; REMEIKA, J. P.; FREELAND, P. E.; MATTHIAS, B. T. Rare-earth oxides of manganese and cobalt rival platinum for the treatment of carbon monoxide in auto exhaust. **Science**, v. 177, n. 4046, p. 353-354, 1972.

VOORHOEVE, R. J. H.; REMEIKA, J. P.; TRIMBLE, L. E.; COOPER, A. S.; DISALVO, F. J.; GALLAGHER, P. K. Perovskite-like  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  and related compounds: solid state chemistry and the catalysis of the reduction of NO by CO and  $\text{H}_2$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 395-406, 1975.

XIE, W.; HUANG, X. Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. **Catalysis Letters**, v. 107, n. 1, p. 53-59, 2006.

YOON, J. D.; PARK, K. Y.; JANG, H. D. Comparison of titania particles between oxidation of titanium tetrachloride and thermal decomposition of titanium tetraisopropoxide. **Aerosol Science and Technology**, v. 37, n. 8, p. 621-627, 2003.

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

ZHANG, R.; LUO, N.; CHEN, B.; KALIAGUINE, S. Soot combustion over lanthanum cobaltites and related oxides for diesel exhaust treatment. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 7, p. 3719-3726, 2010.

ZHOU, W.; KONAR, S.; BOOCOCK, D. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 80, n. 4, p. 367-371, 2003.