



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

Pâmela Felipe Guebara

**Síntese e caracterização de catalisadores à base de CaO dopados
com diferentes metais para a produção de biodiesel etílico**

São José do Rio Preto

2021

Pâmela Felipe Guebara

Síntese e caracterização de catalisadores à base de CaO dopados com diferentes metais para a produção de biodiesel etílico

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Boscolo

São José do Rio Preto

2021

G924s

Guebara, Pâmela Felipe

Síntese e caracterização de catalisadores à base de CaO dopados com diferentes metais para a produção de biodiesel etílico / Pâmela Felipe

Guebara. -- São José do Rio Preto, 2021

113 f. : il., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientador: Mauricio Boscolo

1. Química. 2. Catalisador Heterogêneo. 3. Biodiesel Etílico. 4. Óxido de cálcio. 5. Bioenergia. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Pâmela Felipe Guebara

Síntese e caracterização de catalisadores à base de CaO dopados com diferentes metais para a produção de biodiesel etílico

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Maurício Boscolo
UNESP – Câmpus São José do Rio Preto
Orientador

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
UFMA – São Luís

Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti
UNESP – Câmpus São José do Rio Preto

Prof. Dr. João Cláudio Thoméo
UNESP – Câmpus São José do Rio Preto

Prof. Dr. Jose Clayston Melo Pereira
UNESP – Câmpus Araraquara

São José do Rio Preto
09 de abril de 2021

À minha família, que diante de todas as dificuldades, sempre me deu o incentivo necessário para que eu nunca desistisse.

AGRADECIMENTOS

Esta é a parte mais emocionante da tese para se escrever, talvez porque a vida não se coloca em análise de regressão e não é pelo valor que descobrimos a significância das pessoas na nossa trajetória.

Primeiro de tudo, gostaria de agradecer a Deus por me guiar, iluminar e me dar tranquilidade para seguir em frente com os meus objetivos e não desanimar com as dificuldades (mesmo querendo desistir em muitos momentos).

Agradeço muito ao Prof. Dr. Mauricio Boscolo, meu orientador, pela confiança e oportunidade e tenho certeza de que ele sente a importância que teve e tem para mim.

Agradeço aos meus pais, meus irmãos e meus avós, que sempre me motivaram, entenderam as minhas faltas e momentos de afastamento e reclusão, sempre me apoiando mesmo não compreendendo muita coisa. Contudo, agradeço ao meu pai que foi o maior impulsionador para que eu fizesse esse curso tão importante e difícil ao mesmo tempo, ele sempre foi um grande exemplo para mim.

Agradeço ao Hugo, que me ajudou e esteve ao meu lado nas etapas mais difíceis do desenvolvimento deste trabalho, não teria terminado sem você.

À minha amiga Manoela, que me orientou para que eu iniciasse esse processo!

Aos colegas do grupo “LSQA” pela convivência diária e por toda a ajuda dedicada!

Aos colegas de departamento de Química e Ciências Ambientais, em especial a Dani, que sempre me ajudaram a fazer análises necessárias para o desenvolvimento do projeto.

Aos amigos e colegas da Prefeitura Municipal de Elisiário, principalmente a Alessandra que sempre me apoiaram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

A síntese de biodiesel (combustível renovável e biodegradável) é realizada por simples reação de transesterificação entre ácidos graxos vegetais ou animais com álcool de cadeia curta. Entretanto, para que este tipo de reação ocorra com bons rendimentos é necessário a utilização de catalisadores. O óxido de cálcio possui resultados promissores, contudo durante a reação de transesterificação a estabilidade do catalisador pode ser afetada já que o CaO tende a sofrer lixiviação diminuindo a atividade catalítica e contaminando os ésteres e o glicerol produzidos. Neste contexto, o presente trabalho envolve a preparação por co-precipitação, de óxido de cálcio modificado com diferentes metais (La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} , Yb^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} e Zn^{2+}) empregados como catalisadores após sua ativação térmica (calcinação a 800 °C), e a avaliação de seus potenciais catalíticos na síntese de biodiesel etílico. Os materiais precursores e os seus respectivos óxidos foram caracterizados por TGA, XRD, FTIR-ATR, BET e Acidez (adsorção de butilamina) e alcalinidade (Indicadores de Hammett). A síntese de biodiesel foi conduzida a 70 °C por 12 h usando 5% (m/m) de catalisador por massa de óleo de soja, e a proporção dos reagentes de 1:20 (mol/mol) de óleo de soja/etanol. Os ésteres alquílicos foram quantificados por GC-FID. A reação de transesterificação catalisada pelo óxido de referência teve rendimento de 80%, enquanto que o óxido dopado com Yb^{3+} teve o maior rendimento (100% de rendimento), obtido em apenas 2 horas devido ao estudo do efeito dos parâmetros de reação. O uso do CaO modificado com Yb^{3+} a 1,0% foi possível em 6 ciclos de síntese de biodiesel, sem tratamento do catalisador, com queda no rendimento de apenas 13% no último ciclo catalítico.

Palavras-chave: Bioenergia, Biodiesel etílico, Óxidos Metálicos, Óxido de Cálcio, Catálise heterogênea.

Abstract

The synthesis of biodiesel (renewable and biodegradable fuel) is carried out by a simple transesterification reaction between vegetable or animal fatty acids with short-chain alcohol. However, for this type of reaction to occur with good yields, it is necessary to use catalysts. Calcium oxide has promising results, however, during the transesterification reaction, the stability of the catalyst can be affected since the CaO tend to undergo leaching decreasing the catalytic activity and contaminating the esters and glycerol produced. In this context, the present work involves the preparation by co-precipitation, of calcium oxide modified with different metals (La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} , Yb^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} and Zn^{2+}) used as catalysts after their thermal activation (calcined at 800 °C), and the evaluation of its catalytic potentials in the synthesis of ethyl biodiesel. The precursor materials and their respective oxides were characterized by TGA, XRD, FTIR-ATR, BET and Acidity (butylamine adsorption) and alkalinity (Hammett Indicators). The biodiesel synthesis was carried out at 70 °C for 12 h using 5% (m/m) of catalyst per mass of soybean oil, and the ratio of reagents to 1:20 (mol/mol) of soybean oil/ethanol. Alkyl esters were quantified by GC-FID. The transesterification reaction catalyzed by the reference oxide had a yield of 80%, while the oxide doped with Yb^{3+} had the highest yield (100% yield), obtained in just 2 hours due to the study of the effect of the reaction parameters. The use of CaO modified with 1.0% Yb^{3+} was possible in 6 biodiesel synthesis cycles, without catalyst treatment, with a 13% drop in yield in the last catalytic cycle.

Keywords: Bioenergy, Ethyl Biodiesel, Metallic Oxides, Calcium Oxide, Heterogeneous Catalysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Evolução na produção de biodiesel no Brasil (B100) 2009-2018.....	15
Figura 2: Evolução da produção mensal e da capacidade nominal de biodiesel no Brasil no ano de 2019.....	16
Figura 3: Perfil nacional das matérias-primas consumidas para a produção de biodiesel.....	21
Figura 4: Resumo de síntese da reação de transesterificação dos ácidos graxos.....	23
Figura 5: Mecanismo de transesterificação ácida.....	24
Figura 6: Mecanismo de transesterificação alcalina.....	25
Figura 7: Padrão de difração de raios X do Ca(OH)_2	27
Figura 8: Estrutura lamelar do Ca(OH)_2	27
Figura 9: Padrão de difração de raios X da calcita.....	29
Figura 10: Padrão de difração de raios X da aragonita.....	30
Figura 11: Padrão de difração de raios X da vaterita.....	31
Figura 12: Mecanismo de Catálise com CaO para reação de transesterificação.....	33
Figura 13: Mecanismo de formação do digliceróxido de cálcio em reação de transesterificação.....	35
Figura 14: Formação do íon metóxido durante a reação de transesterificação tendo como catalisador o CaO.....	36
Figura 15: Difrátogramas de raios X do Ca(OH)_2 , CaCO_3 e do PM.....	50
Figura 16: Espectros na região do infravermelho para o Ca(OH)_2 , CaCO_3 e o PM.....	52
Figura 17: Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada primeira (DTG) dos Precursores do CaO.....	53
Figura 18: Difrátogramas de raios X do CaO proveniente do Ca(OH)_2 , CaCO_3 e do PM.....	56
Figura 19: Espectros na região do infravermelho para o CaO proveniente do Ca(OH)_2 , CaCO_3 e do PM.....	59
Figura 20: Atividade catalítica (%) do CaO proveniente do Ca(OH)_2 , CaCO_3 e do PM.....	60
Figura 21: Difrátogramas de raios X do PM modificado com metais trivalentes (Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}) e metais divalentes (Mn^{2+} , Zn^{2+}).....	62
Figura 22: Difrátogramas de raios X do PM modificado com metais da série dos lantanídeos (La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} e Yb^{3+}).....	63
Figura 23: Espectros na região do infravermelho para PMs modificados com metais trivalentes (Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}) e metais divalentes (Mn^{2+} e o Zn^{2+}).....	66
Figura 24: Espectros na região do infravermelho para os PMs modificados com metais da série dos lantanídeos (La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} e Yb^{3+}).....	67
Figura 25: Difrátogramas de raios X do CaO dopado com metais trivalentes (Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}) e metais divalentes (Mn^{2+} e o Zn^{2+}).....	71
Figura 26: Difrátogramas de raios X do CaO dopado com metais da série dos lantanídeos (La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} e Yb^{3+}).....	72

Figura 27: Espectros na região do infravermelho para o CaO dopado com metais trivalentes (Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}) e metais divalentes (Mn^{2+} e o Zn^{2+}).....	78
Figura 28: Espectros na região do infravermelho para os CaO dopados com metais da série dos lantanídeos (La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} e Yb^{3+}).....	79
Figura 29: Atividade catalítica dos CaO dopados com metais trivalentes (Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}) e metais divalentes (Mn^{2+} e o Zn^{2+}).....	80
Figura 30: Atividade catalítica dos CaO dopados com metais da série dos lantanídeos (La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} e Yb^{3+}).....	81
Figura 31: Influência da temperatura e do tempo na atividade catalítica do $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{La}0,5\%}$	83
Figura 32: Influência da massa na atividade catalítica do $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{La}0,5\%}$	84
Figura 33: Influência razão molar óleo/etanol na atividade catalítica do $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{La}0,5\%}$	85
Figura 34: Influência da temperatura e do tempo atividade catalítica do $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{Yb}1,0\%}$	87
Figura 35: Influência da massa na atividade catalítica do $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{Yb}1,0\%}$	88
Figura 36: Influência razão molar óleo/etanol na atividade catalítica do $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{Yb}1,0\%}$	89
Figura 37: Avaliação da estabilidade catalítica do $\text{CaO}(\text{PM})$, $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{La}0,5\%}$ e $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{Yb}1,0\%}$	91
Figura 38: Avaliação da lixiviação do $\text{CaO}(\text{PM})$, $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{La}0,5\%}$ e $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{Yb}1,0\%}$	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Especificações brasileira, americana e europeia para o biodiesel.....	18
Tabela 2: Ésteres que compõem o óleo de soja.....	22
Tabela 3: Propriedades físico-químicas dos CaO calcinados a 800°C a partir de diferentes precursores.....	32
Tabela 4: Propriedades dos íons dopantes do CaO.....	38
Tabela 5: Reagentes utilizados na síntese dos catalisadores.....	40
Tabela 6: Tamanho do cristalito para o Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ e o PM.....	51
Tabela 7: Decomposição térmica (%) dos Precursores do CaO.....	55
Tabela 8: Tamanho do cristalito e área superficial específica do CaO proveniente do Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ e do PM.....	57
Tabela 9: Níveis de acidez e basicidade do CaO proveniente do Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ e do PM.....	58
Tabela 10: Tamanho do cristalito (Å) dos PMs modificados com diferentes metais.....	65
Tabela 11: Decomposição térmica (%) dos PMs diferentes metais.....	69
Tabela 12: Tamanho do cristalito e área superficial específica dos CaO modificados com diferentes metais.....	74
Tabela 13: Níveis de basicidade e acidez dos CaO modificados.....	76

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 Biocombustíveis.....	14
2.1.1 Biodiesel.....	17
2.1.1.1 Matérias-primas para a síntese de biodiesel.....	20
2.1.1.2 Síntese do Biodiesel.....	22
2.1.1.3 Catálise Homogênea e Catálise Heterogênea.....	23
2.2 CaO Como Catalisador Heterogêneo.....	26
2.2.1 Precursores do Óxido de Cálcio.....	26
2.2.1.1 Hidróxido de Cálcio (Ca(OH)_2).....	26
2.2.1.2 Carbonato de Cálcio (CaCO_3).....	28
2.2.2 Óxido de Cálcio (CaO).....	31
2.2.3 Método de Síntese dos Óxidos Catalisadores do Tipo CaO	36
2.2.3.1 Modificações na Estrutura do CaO	37
3 OBJETIVOS.....	39
3.1 Objetivos Específicos.....	39
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	40
4.1 Materiais.....	40
4.2 Síntese dos Óxidos Catalisadores.....	41
4.3 Teste do Potencial Catalítico dos Óxidos Sintetizados.....	42
4.4 Teste de Lixiviação dos Catalisadores Sintetizados.....	42
4.5 Métodos de Caracterização	43
4.5.1 Análise Térmica (TG).....	43
4.5.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR-ATR).....	43
4.5.3 Área Superficial Específica (BET).....	44
4.5.4 Difração de Raios X.....	45
4.5.5 Propriedades Anfotéricas.....	46
4.5.5.1 Acidez.....	46
4.5.5.2 Alcalinidade.....	47
4.5.6 Método de Caracterização do Biodiesel.....	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1 Tipos de Precursores para o CaO.....	50
5.1.1 Caracterização dos Precursores do CaO	50
5.1.2 Caracterização dos CaO	56
5.1.3 Avaliação Catalítica dos CaO	60
5.2 Avaliação da Dopagem do Precursor Misto por Diferentes Metais.....	61
5.2.1 Caracterização do Precursor Misto Dopado com Diferentes Metais.....	61
5.2.2 Caracterização do CaO Dopado com Diferentes Metais.....	71
5.2.3 Avaliação Catalítica do CaO Modificado com Diferentes Metais.....	79

5.3 Influência da Variação dos Parâmetros da Reação de Transesterificação na Atividade Catalítica do CaO(PM)_La0,5% e do CaO(PM)_Yb1,0%.....	82
5.3.1 Influência dos Parâmetros de Reação Para o CaO(PM)_La0,5%.....	82
5.3.1.1 Efeito da Variação da Temperatura e Tempo de Reação na Atividade Catalítica do CaO_La0,5%.....	82
5.3.1.2 Efeito da Variação da Massa de CaO_La0,5% na Atividade Catalítica	84
5.3.1.3 Efeito da Razão Molar Óleo/Etanol na Atividade Catalítica do CaO_La0,5%.....	85
5.3.2 Influência dos Parâmetros de Reação Para o CaO(PM)_Yb1,0%.....	86
5.3.2.1 Efeito da Variação da Temperatura e Tempo de Reação na atividade Catalítica do CaO_Yb1,0%.....	86
5.3.2.2 Efeito da Variação da Massa de CaO_Yb1,0% na Atividade Catalítica	88
5.3.2.3 Efeito da Razão Molar Óleo/Etanol na Atividade Catalítica do CaO_Yb1,0%.....	89
5.4 Avaliação da Estabilidade Catalítica do CaO(PM), CaO(PM)_La0,5% e CaO(PM)_Yb1,0%.....	90
5.5 Avaliação da Lixiviação do CaO(PM), CaO(PM)_La0,5% e CaO(PM)_Yb1,0%.....	91
6 CONCLUSÃO.....	94
REFERÊNCIAS.....	95
APÊNDICE A - Curvas de TG (Preto) e DTG (Vermelho) dos PMs modificados com metais trivalentes (Al³⁺, Ga³⁺, Fe³⁺), metais divalentes (Mn²⁺, Zn²⁺) e metais da série dos lantanídeos (La³⁺, Lu³⁺, Ce³⁺ e Yb³⁺).....	109

1 INTRODUÇÃO

O gradativo aumento da população e a industrialização influenciam diretamente na elevação no consumo de energia que por consequência aumenta o consumo de combustível. Atualmente, 81% do quadro energético mundial segundo a Organização para Cooperação e Desenvolvimento Tecnológico (OCDE) é baseado no uso de combustível fóssil, isto é, de origem não renovável. Este tipo de combustível causa graves problemas ambientais devido às excessivas emissões de gases poluentes, que tem como um dos resultados o aquecimento global, o que é motivo de preocupação nos últimos anos (GOLDENBERG, 2000). Este cenário motivou que se iniciasse a busca por combustíveis renováveis como uma garantia de crescimento sustentável para a sociedade e minimização destes problemas, dado que o uso deste tipo de energia reduz em até 70% a emissão de gases do efeito estufa, por exemplo (BANKOVIĆ-ILIĆ et al., 2017) (KNOTHE; RAZON, 2017).

Em 2005, o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira mediante a Lei 11.097 pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), por meio da obrigatoriedade da adição de 5% em todo o diesel comercializado no Brasil (B5). Em 2014, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) aumentou a porcentagem de adição para 7% (B7), em 2018 esta porcentagem foi expandida para 10% (B10) e em março de 2020 o óleo diesel passou a ter obrigatoriedade de adição de 12% (B12), e chegará ao máximo de 15% (B15) em março de 2023 (ANP, 2021a). Essa contínua elevação do percentual de adição e os investimentos em combustíveis alternativos colocaram o Brasil no quadro dos maiores produtores mundiais de biodiesel (ANP, 2021a).

O biodiesel, sintetizado por transesterificação, possui como matéria prima graxa os óleos de soja, algodão, palma, mamona, girassol, canola, gordura animal ou óleos residuais de fritura, além de álcoois de cadeias curtas que podem ser o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico. (CASTANHEIRA et al., 2014). Esta reação se dá a partir de catálise homogênea ou heterogênea podendo ser tanto alcalina quanto ácida. O catalisador homogêneo alcalino (NaOH ou KOH) é o mais empregado devido ao baixo custo e alta taxa de conversão de ácidos graxos. Contudo, dificuldades como saponificação, purificação dos produtos e

impossibilidade de reutilização do catalisador são enfrentadas na produção em larga escala dos ésteres alquílicos (ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009).

Neste contexto, a utilização de catalisadores heterogêneos do tipo óxidos de cálcio tem-se mostrado eficiente em reação de transesterificação. A mistura binária desses óxidos metálicos com íons divalentes e trivalentes, sintetizados por reação de co-precipitação, geram tanto um aumento na estabilidade do catalisador quanto no rendimento de biodiesel (MARINKOVIĆ et al., 2016) (BANKOVIĆ-ILIĆ et al., 2017).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biocombustíveis

Os biocombustíveis têm por definição ser todo combustível ou fonte de energia limpa, originário de biomassa renovável que se apresente em abundância na natureza ou que possa ser produzido em média e pequena escala (ANP, 2021b). Este tipo de combustível é gerado para o uso em motores de ignição por compressão e pode substituir parcialmente ou totalmente os combustíveis de origem fóssil, com base na definição técnica da Lei 9.478 de 06 de agosto de 1997 (Lei nº 9.478, 2021).

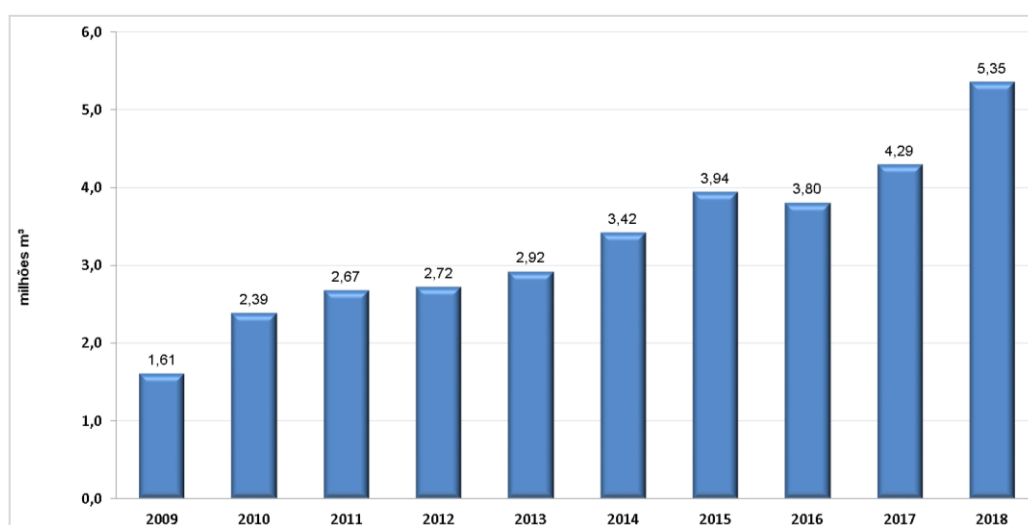
Existem vários tipos de biocombustíveis presentes no mercado atual, dentre eles se destacam: bioetanol, etanol, biogás, biomassa e o biodiesel, sendo que este último possui destaque como combustível substituinte do diesel de petróleo. No território brasileiro ele é acrescido ao diesel vendido ao consumidor final com um baixo percentual em sua composição, os chamados *blends* (Mistura diesel de petróleo com porcentagens de biodiesel) (ANP, 2021a) (MMA, 2021).

O aumento no consumo de biodiesel em alguns países que os combustíveis fósseis estão sendo, paulatinamente, substituídos por *blends*. Um exemplo desta elevação do consumo de biocombustíveis ocorre na União Europeia, que estabeleceu uma quota de 35% de toda sua energia bruta consumida ser proveniente de fonte renovável até 2030 (MULDER, 2011).

Pioneiro na busca por combustíveis renováveis, o Brasil intensificou sua busca e acumula grande experiência. O grande exemplo foi a introdução do programa Proálcool, com início em 1975, que tinha como principal objetivo o desenvolvimento e implantação do consumo de etanol como substituto da gasolina. O programa foi composto por duas etapas: A primeira focada no uso de *blends* de gasolina e álcool e a segunda fase, iniciada em 1979, teve como foco principal a substituição total da gasolina pelo etanol (BRAGA; BRAGA, 2015).

Com o etanol consolidado em sua base energética, o Brasil iniciou em 2005 o PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel) que introduziu o biodiesel em sua plataforma energética (Lei nº 11.097, 2021). A sua produção encontra-se em ascendência (Figura 1) e quintuplicou em dez anos devido à obrigatoriedade do acréscimo de 11% do biodiesel ao diesel de petróleo (B11) (ANP, 2021a).

Figura 1: Evolução na produção de biodiesel no Brasil (B100) – 2009-2018.



Fonte: (ANP, 2021c).

Outro exemplo da elevação do consumo deste combustível, em 1º de janeiro de 2016 o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) autorizou o uso do B20 e B30 para consumidores de maior porte atendidos diretamente pelas distribuidoras de biodiesel, por veículos das frotas cativas, por consumidores atendidos por ponto de abastecimento, pelo transporte ferroviário e para o uso agrícola e industrial (CNPE, 2015).

A maior dificuldade do biodiesel para sua inserção no mercado consumidor é custo de sua produção quando comparado com o diesel de petróleo, que chega a ser vinte e sete vezes superior. Como exemplo, o diesel no início do primeiro semestre de 2020 alcançou valores inferiores a 20 dólares o barril (0,12 dólares por litro de diesel) (G1, 2021), enquanto o biodiesel no primeiro semestre de 2019 o

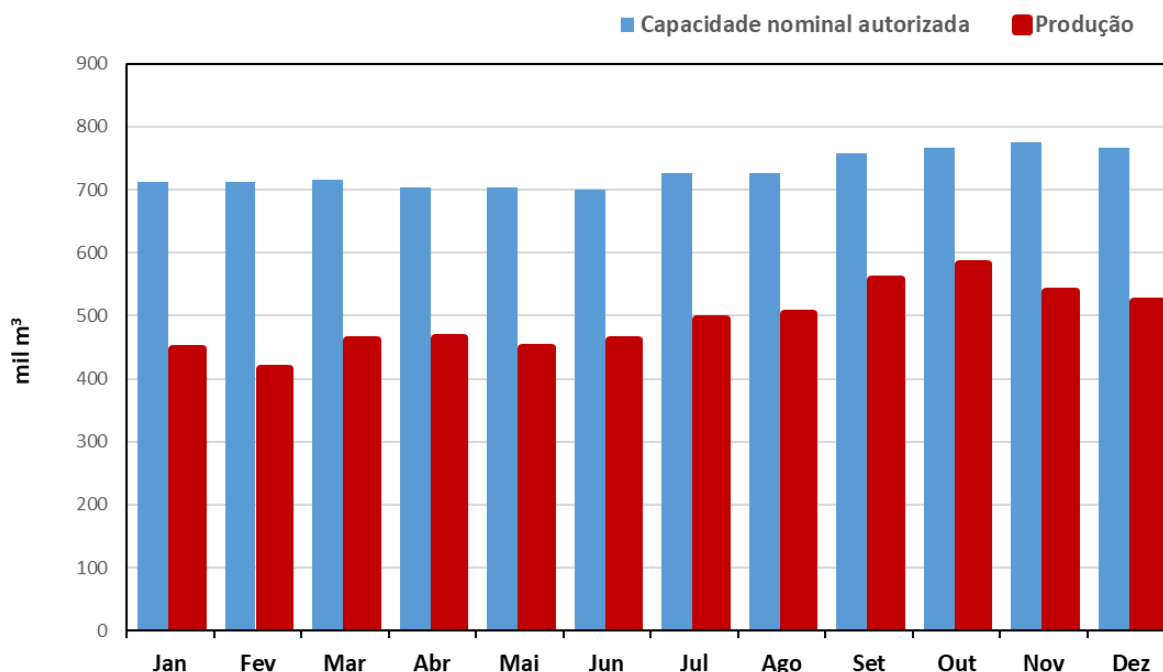
valor médio do litro pago ao produtor foi de R\$ 2,11 (0,39 dólares por litro de biodiesel) (ANP, 2021g).

No Brasil o incentivo para o uso desse biocombustível é dado pelo programa RenovaBio da ANP, que é regulamentada pela Lei nº 13.576/2017 (ANP, 2021d). Esta política nacional possui como objetivos:

- O cumprimento dos compromissos firmados pelo Brasil no acordo de Paris;
- Promover a ampliação adequada dos biocombustíveis na matriz energética brasileira, com ênfase no abastecimento;
- Assegurar a estabilidade dos biocombustíveis no mercado, aumentando a eficiência energética e reduzindo gases nocivos ao efeito estufa.

Para a demanda atual, o Brasil possui 51 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP em operação no País, que correspondem a uma capacidade aproximada de produção de 26 mil m³.dia⁻¹. A maioria das plantas está concentrada no sul, centro-oeste e sudeste do país (ANP, 2021e). Hoje o país produz cerca de 60 a 80% de sua capacidade de acordo com a Figura 2.

Figura 2: Evolução da produção mensal e da capacidade nominal de biodiesel no Brasil no ano de 2019.



Fonte: (ANP, 2021f).

2.1.1 Biodiesel

O biodiesel é definido pela American Society for Testing Materials (ASTM) como um combustível líquido e artificial, que tem como substrato principal matéria prima renovável. Estas substâncias são formadas pela mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeias longas, que podem ser originários tanto de óleos vegetais quanto de gorduras animais (ANP, 2021c). Este biocombustível também pode ser definido como ésteres de ácido graxo de cadeia longa derivados de biolipídios renováveis.

O biodiesel tem características significativas quando comparado ao diesel de petróleo, como maior poder lubrificante (devido a sua alta viscosidade), menor efeito poluente (baixa emissão de CO, CO₂, SO₂ e hidrocarbonetos) e eliminação da emissão de fumaça preta (associado ao diesel de petróleo) (KULKARNI; DALAI, 2006), alto número de cetano, maior ponto de fulgor que pode aumentar a vida útil do motor de ignição por compressão, além de possuir significativas vantagens ambientais (BELLUCCI, 2009) (NETO; ROSSI, 2000).

A National Biodiesel Board, que é a associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos, realizou estudos que garantem que a queima de biodiesel, quando comparado ao diesel de petróleo, pode chegar a emitir em média 48% a menos de monóxido de carbono, 47% a menos de material particulado e 67% a menos hidrocarbonetos, e que esta quantidade percentual de poluente emitido é baseado na quantidade de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo (EPA, 2021).

O Brasil, por meio da ANP, IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), Petrobras (Petróleo Brasileiro S/A) e o Inmetro (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial) participou, em conjunto com a União Europeia e os Estados Unidos, da elaboração de um sistema de especificação internacional para biocombustíveis, o White Paper on Internationally Compatible Biofuel Standards (BONAZZA et al., 2007). A construção de um comparativo entre as especificações de qualidade brasileira, europeia e americana foram realizadas para a identificação de possíveis barreiras à livre circulação do biodiesel entre estes continentes. As especificações resumidas do biodiesel estão detalhadas na Tabela 1.

Tabela 1: Especificações brasileira, americana e europeia para o biodiesel.

Propriedades	Unidade	EUA	Europa	Brasil
		ASTM D6751	EN 14214	ANP N°7
Cinzas sulfatas	% massa	0,02 máx.	0,02 máx.	0,02 máx.
Sódio e potássio	mg/Kg	5 máx.	5 máx.	5 máx.
Cálcio e magnésio	mg/Kg	5 máx.	5 máx.	5 máx.
Teor de metanol ou etanol	%massa	-	0,2 máx.	0,2 máx.
Índice de acidez	Mg KOH/g	0,5 máx.	0,5 máx.	0,5 máx.
Glicerol livre	% massa	0,02 máx.	0,02 máx.	0,02 máx.
Glicerol total	% massa	0,24 máx.	0,25 máx.	0,25 máx.
Corrosividade ao cobre	Taxa	Classe 3	Classe 1	Classe 1
Teor de fósforo	% massa	0,001 máx.	0,001 máx.	10 mg/Kg máx.
Resíduo de carbono	% massa	0,05 máx.	-	0,05 máx.
Teor de ésteres	% massa	-	96,5 min.	96,5 min.
Destilação de 90% do volume	°C	360 máx.	-	-
Ponto de fulgor	°C	130 min.	120 min.	100 min.
Contaminação total	mg/Kg		24 máx.	24 máx.
Teor de água e sedimentos	% vol.	0,05 máx.	-	-
Teor de água	mg/Kg	-	500 máx.	-
Estabilidade Oxidativa (110 °C)	Min	3	6	6

Fonte: Tripartite task force Brazil, European Union and United States of America, 2007 e Resolução ANP (Agencia Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis) N° 7, de 19.03.2008.
Onde max = máximo; min = minuto.

Para a compreensão das especificações do biodiesel, foram listados alguns conceitos baseados em KNOTHE, 2010; GERPEN et al., 2004; SILVA et al., 2004 e CVENGROŠ, 2002:

- **Cinzas sulfatadas:** São resíduos sólidos do catalisador, sendo eles: sólidos abrasivos, e metais solúveis no combustível. Esses materiais podem ser oxidados por combustão e formam cinzas que obstruem os injetores, motores e válvulas.
- **Metais alcalinos:** São metais originários dos catalisadores usados na reação de transesterificação que podem formar cinzas após a queima do biodiesel. (Ex: Ca, Na, K e Mg).
- **Metanol e/ou etanol:** Os álcoois podem provocar a oxidação do sistema de combustível, diminuir a lubricidade, aumentar a volatilidade e o ponto de fulgor do biodiesel.
- **Acidez:** Corresponde à parcela de ácidos graxos livres presentes no biocombustível. Ela é originária tanto da degradação do biodiesel quanto da presença de resíduo de ácido mineral procedente do catalisador, que pode comprometer a segurança na estocagem deste combustível.
- **Glicerol Livre:** Equivale ao resíduo de glicerol presente no éster (biodiesel) após a etapa de purificação do biodiesel. Este composto tem a tendência de formar depósito nos injetores, motores e válvulas.
- **Glicerol Total:** É representado pela soma das concentrações de glicerol livre e glicerol ainda na forma de mono-, di- e triacilgliceróis. Esta mistura de compostos também leva a formação de depósito nos injetores, motores e válvulas.
- **Corrosividade ao cobre:** É equivalente a propensão que o combustível possui de ocasionar corrosão em superfícies de bronze, cobre ou zinco (Metais que constituem o material de estocagem e componentes do motor).
- **Teor de fósforo:** O fósforo contaminante do biodiesel é oriundo dos fosfolipídios que compõem os óleos vegetais e a gordura animal. Quantidades acima de 10 mg/kg diminui a eficiência do sistema de exaustão do veículo.

- **Resíduo de carbono:** É o resíduo do material que contém carbono após a evaporação ou pirólise do combustível. Esse parâmetro mede a propensão do biodiesel em gerar resíduo no depósito do injetor e no sistema de combustão.
- **Ponto de fulgor:** É a menor temperatura à pressão de 760 mmHg em que o uso de ignição causa a queima dos vapores provenientes de uma substância, isto é, a inflamabilidade do combustível.
- **Contaminação Total:** Corresponde a quantidade de material insolúvel que é retido no filtro de combustível. Uma quantidade elevada de contaminantes pode gerar obstrução no filtro de combustível e entupimento das bombas de injeção.
- **Estabilidade Oxidativa:** A composição do biodiesel faz com que ele seja mais propenso a sofrer oxidação que o diesel de petróleo. Neste caso, a oxidação gera hidroperóxido que induz a formação de precipitados insolúveis e gomas, obstruindo os filtros e sistemas de injeção. A adição de antioxidantes no biodiesel é comum para que se amenize a oxidação dos ésteres.

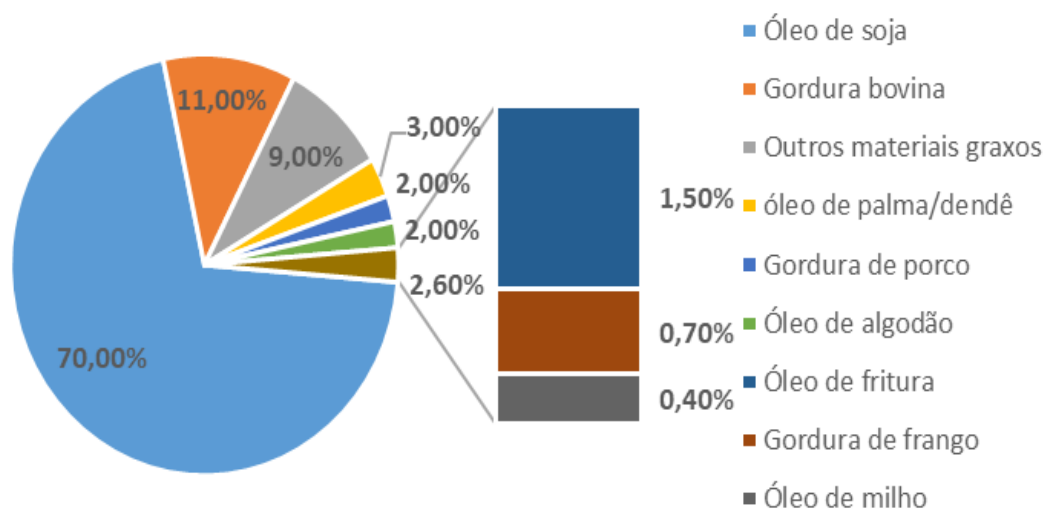
2.1.1.1 Matérias-primas para a síntese de biodiesel

Os motores a ignição com compressão podem operar diretamente com material graxo vegetal e animal, todavia a queima incompleta desses óleos gera saís que causam danos ao motor devido a obstrução de válvulas e injetores. Outro fator negativo é a alta viscosidade do óleo, que proporciona degradação da pulverização do cilindro gerando a redução da eficiência da atomização, contaminação do óleo lubrificante e produção de fumaça preta. Sendo assim, com uso frequente de óleos vegetais ou gordura animal o motor além de ser prejudicado, pode chegar a produzir gases tóxicos (QI; LEE, 2014).

O aumento na produção de biodiesel estimulou a busca por matérias-primas que mais se adequassem ao quadro brasileiro. Na Figura 3 estão as matérias primas mais usadas e a porcentagem de consumo para a produção de biodiesel (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2021f). Atualmente, há uma extensa variedade de

óleos vegetais, contudo somente os que podem ser enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos geram como produto o biodiesel.

Figura 3: Perfil nacional das matérias-primas consumidas para a produção de biodiesel.



Fonte: Adaptado de ANP, 2021f.

A qualidade da matéria prima (composição e características físico químicas), influencia diretamente na qualidade do biodiesel, devido a cadeia hidrofóbica do material graxo utilizado. Sendo assim, conhecer a composição química do óleo vegetal (tipo de ácidos graxos) é de suma importância para a avaliação da qualidade tanto do óleo bruto quanto dos ésteres produzidos (SILVA, 2005).

A Tabela 2 mostra a composição do óleo de soja comercial, bem como seus valores de referência. Para este trabalho, foi escolhido como matéria prima graxa o óleo de soja com cerca de 86% dos ácidos graxos insaturados e o ácido linoleico é predominante (NETO; ROSSI, 2000).

Tabela 2: Ésteres que compõem o óleo de soja.

Ácidos Graxos	Estrutura	Valores de Referência (%)
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 – 14,0
Ácido Esteárico	C18:0	1,5 – 5,5
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1 (9)	19,0 – 30,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2 (9,12)	44,0 – 62,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3 (19,12,15)	4,0 – 11,0

Fonte: SILVA et al, 2012.

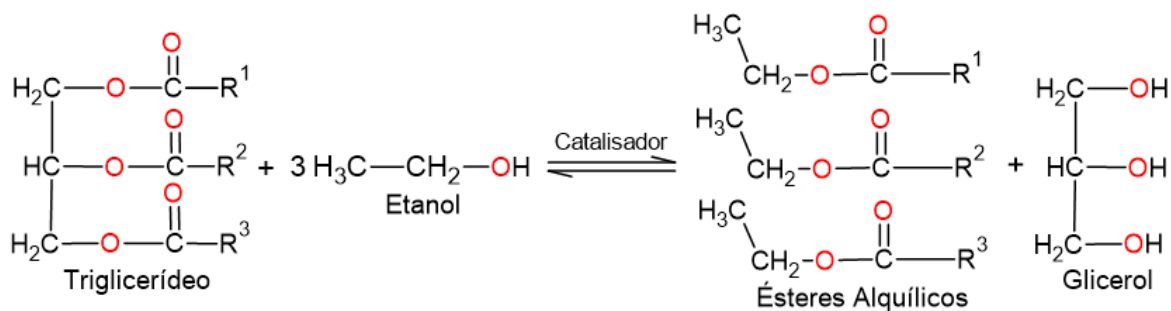
A segunda matéria-prima de grande importância para a síntese de biodiesel são os álcoois de cadeia curta como metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. No setor industrial, o uso do metanol é popular devido a sua baixa higroscopicidade, elevado grau de pureza, além de dispor de baixo custo, contudo é de origem fóssil e é tóxico. Neste caso, com o intuito de se obter um combustível oriundo 100% de matéria prima renovável o etanol se torna interessante para ser empregado na síntese de biodiesel, além de ser abundante no Brasil. Contudo, possui grande dificuldade na reação de transesterificação devido a saponificação dos glicerídeos causada por sua higroscopicidade, o que gera perda de reagentes e dificulta a separação dos ésteres da glicerina (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2005). A glicerina presente no combustível é um contaminante e quando sofre queima pelo motor produz a acroleína, que é altamente tóxica para os olhos e vias aéreas (TORRES et al., 2006).

2.1.1.2 Síntese do Biodiesel

A reação de transesterificação é a principal forma de obtenção do biodiesel e consiste na reação entre o triglicerídeo e o álcool de cadeia curta formando ésteres e glicerina (Figura 4) (MARINKOVIĆ et al., 2016). Para ocorrer esta reação é necessário a presença de catalisadores que podem ser dos tipos ácidos, básicos ou enzimáticos. A reação também pode ocorrer na ausência de catalisadores quando utilizado álcool supercrítico (GERPEN et al., 2004). Os catalisadores usados na reação de transesterificação podem ser tanto homogêneos quanto heterogêneos. Os catalisadores homogêneos alcalinos (NaOH ou KOH) são amplamente utilizados

pela indústria por causa do baixo custo e alta taxa de conversão de ácidos graxos. (ALBUQUERQUE, 2006) (DEOLIVEIRA et al., 2006).

Figura 4: Resumo de síntese da reação de transesterificação dos ácidos graxos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para que a reação seja deslocada no sentido dos produtos é necessário o excesso de álcool (Princípio de Le Chatelier). A formação dos ésteres nesta reação ocorre em três passos consecutivos e reversíveis. O triacilglicerídeo (TAG) se tornará diacilglicerídeo (DAG), posteriormente monoacilglicerídeo (MAG) e por fim Glicerol, gerando como produto três moléculas de aquil-ésteres (Biodiesel) (KOUZU; HIDAKA, 2012).

A reação de transesterificação sofre influência de diversos fatores como pureza de reagentes, tipo de álcool utilizado na síntese, espécie e quantidade de catalisador, razão molar óleo/álcool, agitação da mistura, temperatura e o tempo da reação (MONTEIRO, 2005).

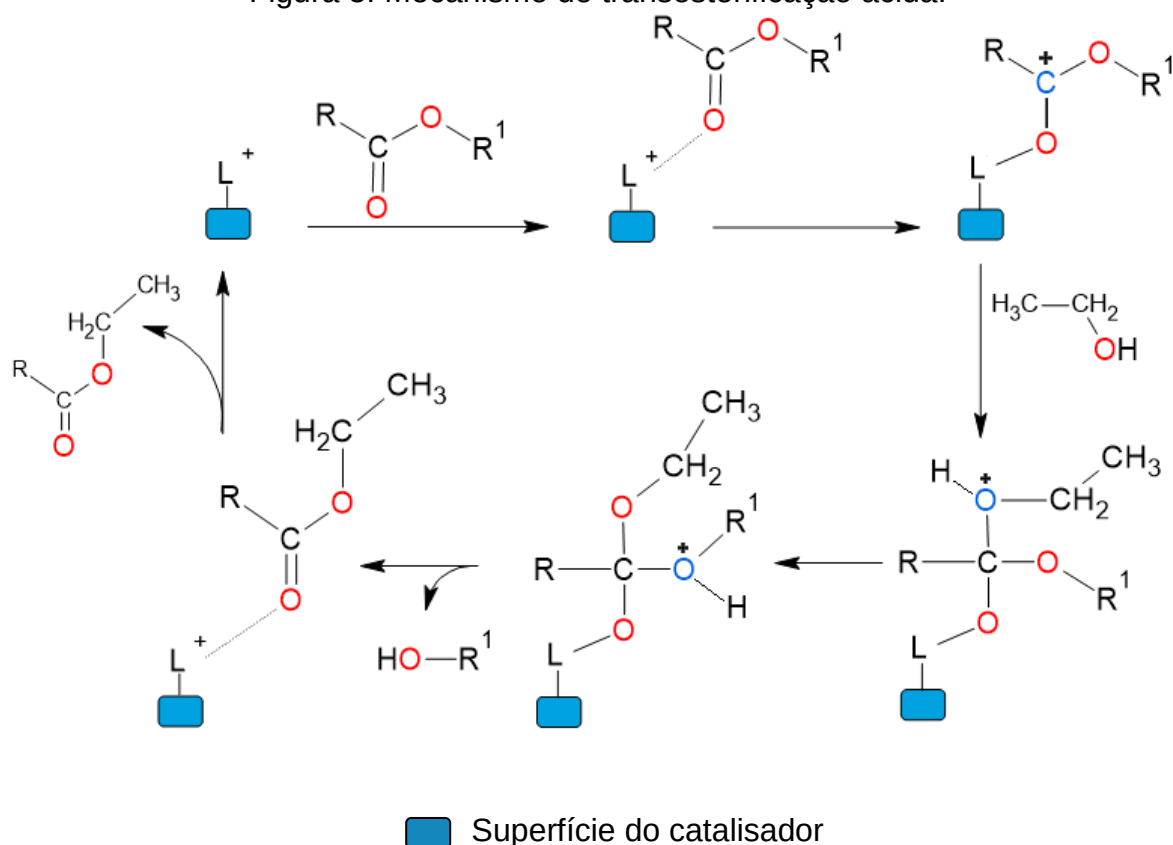
2.1.1.3 Catálise Homogênea e Catálise Heterogênea

A catálise homogênea, tanto ácida quanto alcalina, tem como principal fator negativo o fato de o catalisador não ser reutilizado. Na catálise homogênea ácida o ácido sulfúrico é o mais empregado devido a sua baixa volatilidade, já que ácidos como o nítrico e clorídrico degradariam o reator de síntese devido a corrosão provocada quando em estado de vapor. A maior vantagem da catálise ácida é a conversão de ácidos graxos livres (esterificação), contudo, possui baixo rendimento, sendo necessário maior tempo de reação, além de ser corrosiva. Já na catálise

alcalina os hidróxidos usados possuem ótimo custo/benefício, demonstram elevada atividade catalítica e não são corrosivos quando comparados aos catalisadores ácidos (PINTO et al., 2005).

A catálise ácida realiza, simultaneamente, as reações de esterificação e transesterificação. A Figura 5 demonstra a ação destes catalisadores a partir de um mecanismo associado à ação de ácidos de Lewis em reações de esterificação.

Figura 5: Mecanismo de transesterificação ácida.



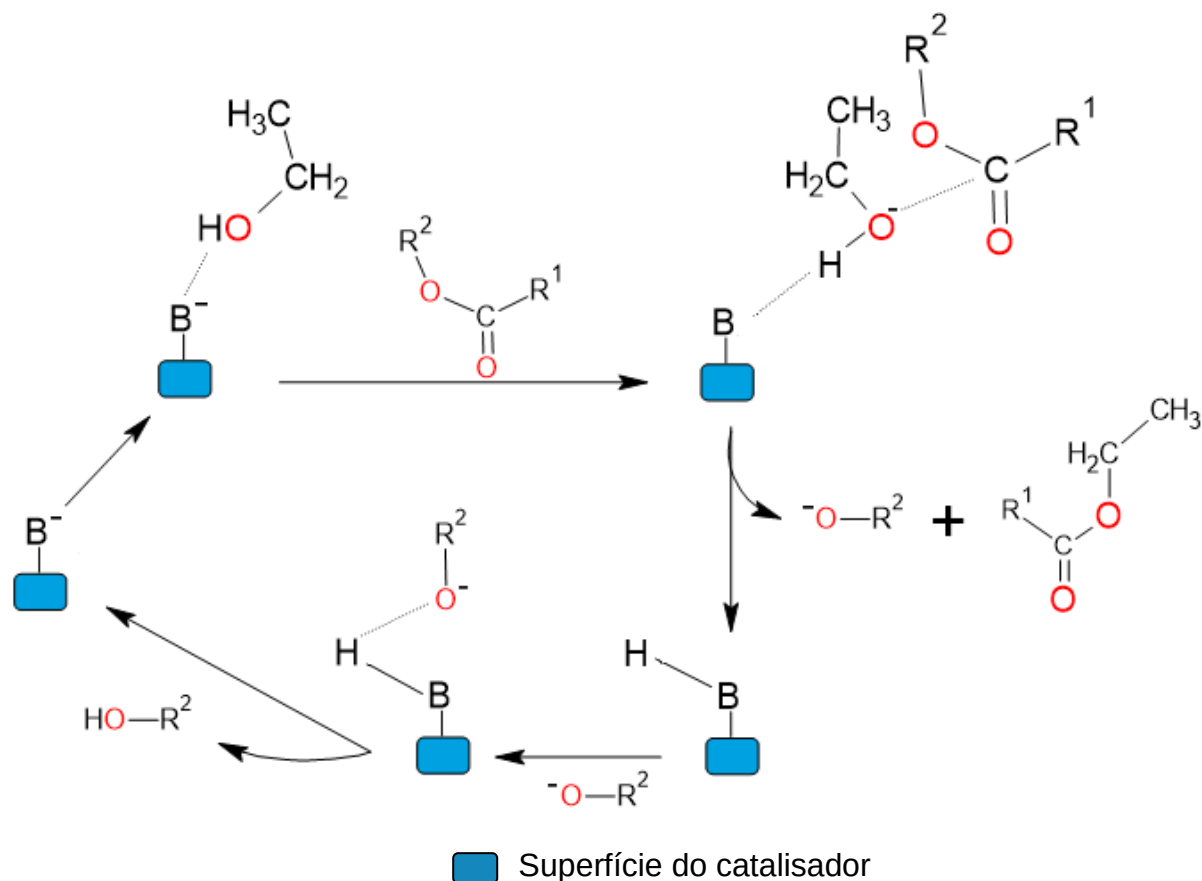
Fonte: Elaborado pelo autor.

As moléculas de ácidos graxos são adsorvidas na superfície do catalisador causada pela interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio da carbonila do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador, gerando uma elevação da densidade de carga positiva no carbono da carbonila, o que favorece o ataque nucleofílico do oxigênio da hidroxila alcoólica, tendo como produto um intermediário tetraédrico. O intermediário elimina uma molécula de glicerol e o éster graxo formado permanece adsorvido na superfície do catalisador. Com a dessorção

do éster alquílico, o catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006).

A catálise alcalina, caracterizada pela produção de íons alcóxido, gera maiores rendimentos quando comparada a catálise ácida. A Figura 6 esquematiza o mecanismo associado à ação de bases de Bronsted em reações de esterificação.

Figura 6: Mecanismo de transesterificação alcalina.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A interação do sítio básico de Bronsted do catalisador se dá com a molécula de álcool durante a reação de transesterificação. Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, e terá como produto um intermediário tetraédrico, que resultará em uma molécula de éster alquílico e um íon alcóxido. O íon alcóxido irá remover o hidrogênio da superfície do catalisador e terá como produto uma molécula de álcool,

além de regenerar o sítio alcalino, que se torna disponível para participar de um novo ciclo catalítico (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006).

Existe uma constante busca por catalisadores que realizem as reações de transesterificação com aspectos mais brandos e possam ser reutilizados. Uma das vantagens do uso do catalisador heterogêneo é a diminuição do volume de resíduos finais neste tipo de processo, já que não é necessário que ocorra a neutralização do produto final (na catálise homogênea há a necessidade de tratamento antes do seu descarte). Sendo assim, o catalisador sólido simplifica essa etapa já que para sua remoção é necessário apenas a filtração, estando pronto para um novo ciclo catalítico (ARMOR, 1997) (CANAKCI; VAN GERPEN, 1999).

A atividade catalítica destes materiais está diretamente relacionada com a natureza dos seus sítios catalíticos, os quais podem ser ácidos ou alcalinos ou um misto de ambos (KLEIN; HURLBUT, 1993) (CORDEIRO et al., 2011). Sendo assim, neste trabalho foi investigada a ação do CaO modificado como catalisador heterogêneo para a síntese de biodiesel.

2.2 CaO Como Catalisador Heterogêneo

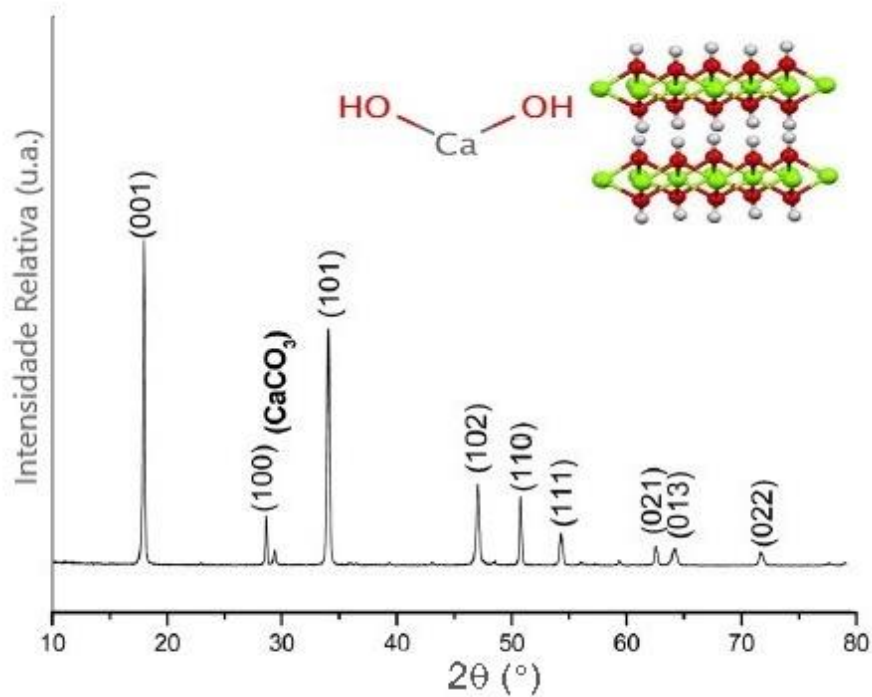
2.2.1 Precursores do Óxido de Cálcio

2.2.1.1 Hidróxido de Cálcio (Ca(OH)_2)

O Ca(OH)_2 possui aplicações diversas, tais como: adsorção de N_2O_4 (DU et al., 2012), sequestro de CO_2 (ASIKIN-MIJAN; TAUFIQ-YAP; LEE, 2015), recuperação e conservação de patrimônios culturais (BAGLIONI et al., 2014) (TAGLIERI et al., 2014), alcalinização de papéis e na produção de embalagens (STEFANIS; PANAYIOTOU, 2008).

O Ca(OH)_2 possui padrão de difração específico, o qual é definido por uma única distribuição de posições e intensidades dos picos, sendo sua própria “impressão digital” (Figura 7). Este material é característico por possuir fase cristalográfica hexagonal ($a = b = 3.589 \text{ \AA}$, $c = 4.911 \text{ \AA}$) e possui picos que correspondem aos índices de Miller (001), (100), (101), (102), (110), (111). (ZHANG, 2014).

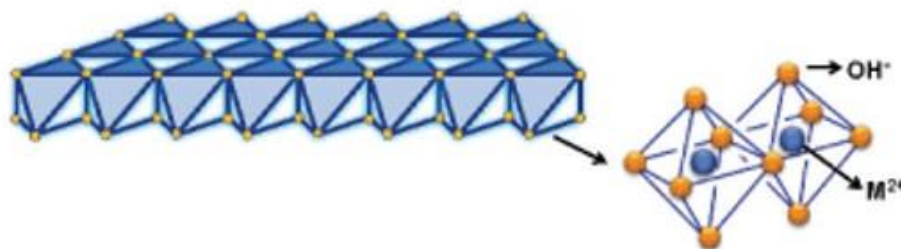
Figura 7: Padrão de difração de raios X do $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Fonte: Adaptado de ZHANG, 2014.

O hidróxido de cálcio tem estrutura polimérica idêntica ao $\text{Mg}(\text{OH})_2$ conhecido como brucita (Figura 8). Este material é formado por estrutura lamelar composta de duas camadas de hidroxilas paralelas ao plano basal, e a faixa central deste material é composta por íons cálcio (CUNHA; FERREIRA; CONSTANTINO, 2010).

Figura 8: Estrutura lamelar do $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Fonte: CUNHA; FERREIRA; CONSTANTINO, 2010.

Neste caso cada cátion Ca^{2+} está ligado a seis ânions OH^- coordenados em arranjo octaédrico (Figura 8). Cada Ca^{2+} possui carga $+2/6 = +1/3$ (o que é equivalente a carga de 1 cálcio dividido pelas hidroxilas correspondentes a seis

ligações). Cada OH^- presente na estrutura está ligada a três Ca^{2+} constituindo uma carga de $-1/3$ (carga de cada hidroxila dividida entre três cálcios), a soma dessas ligações tem como resultado uma lamela neutra (ARIZAGA, 2004). Por não possuírem carga, as lamelas são mantidas por ligações fracas do tipo van der Waals e ligações de hidrogênio, sendo facilmente desestabilizadas (FROST; KLOPROGGE, 1999).

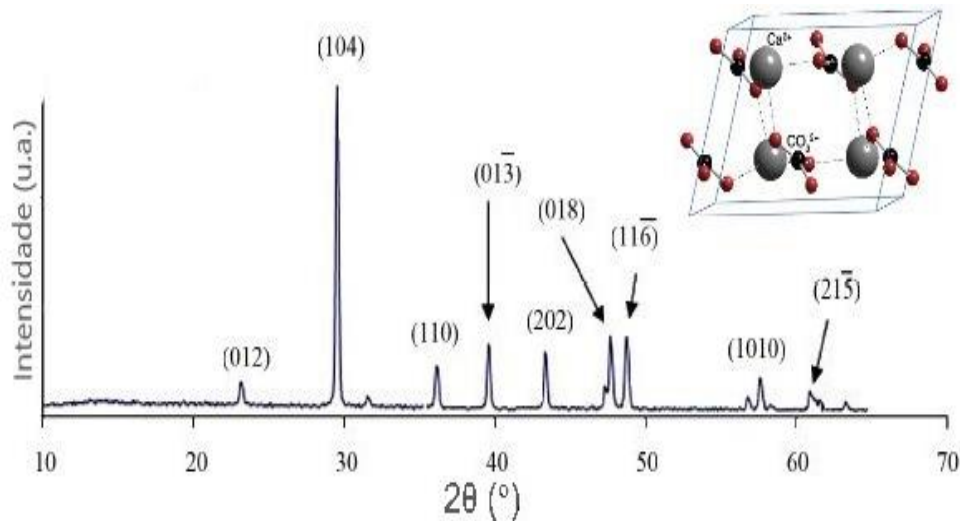
O hidróxido de cálcio pode ser sintetizado por vários métodos como sonoquímica, sol-gel, precipitação, microemulsões entre outros. O $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é instável em solução, e se faz necessário o uso de estabilizadores (polímeros, biopolímeros, surfactantes, líquidos iônicos, entre outros), para melhorar a formação do precipitado (MIRGHIASI et al., 2014). A temperatura é o segundo fator importante que influencia na aglomeração e estabilidade do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Em geral, as temperaturas baixas facilitam a formação de agregados. Já quando a temperatura excede 60°C , as nanopartículas formadas possuem menor tamanho e possuem formas hexagonais bem definidas (TAGLIERI et al., 2014).

2.2.1.2 Carbonato de Cálcio (CaCO_3)

O CaCO_3 pode formar três estruturas alotrópicas: calcita, aragonita e a vaterita. A calcita é a forma alotrópica mais comum e é o constituinte principal de rochas sedimentares de calcário, pode possuir coloração branca, sem cor ou hialino, além de ser colorida quando contaminada com impurezas. Este material possui densidade de $2,71 \text{ g.cm}^{-3}$ e dureza 3 na escala Mohs (HAGIYA et al., 2005) (KLEIN; HURLBUT, 1993).

A calcita possui padrão de difração específico e possui parâmetros de rede $a = b = 4,99 \text{ \AA}$, $c = 17,06 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ (KLEIN; HURLBUT, 1993), estrutura romboédrica muito mais alongada em uma das direções do que nas outras (Figura 9). E esta assimetria traz algumas consequências, como uma forte anisotropia do índice de refração e do coeficiente de expansão térmica do material.

Figura 9: Padrão de difração de raios X da calcita.



Fonte: Adaptado de RAHMAN; HALFAR; SHINJO, 2013.

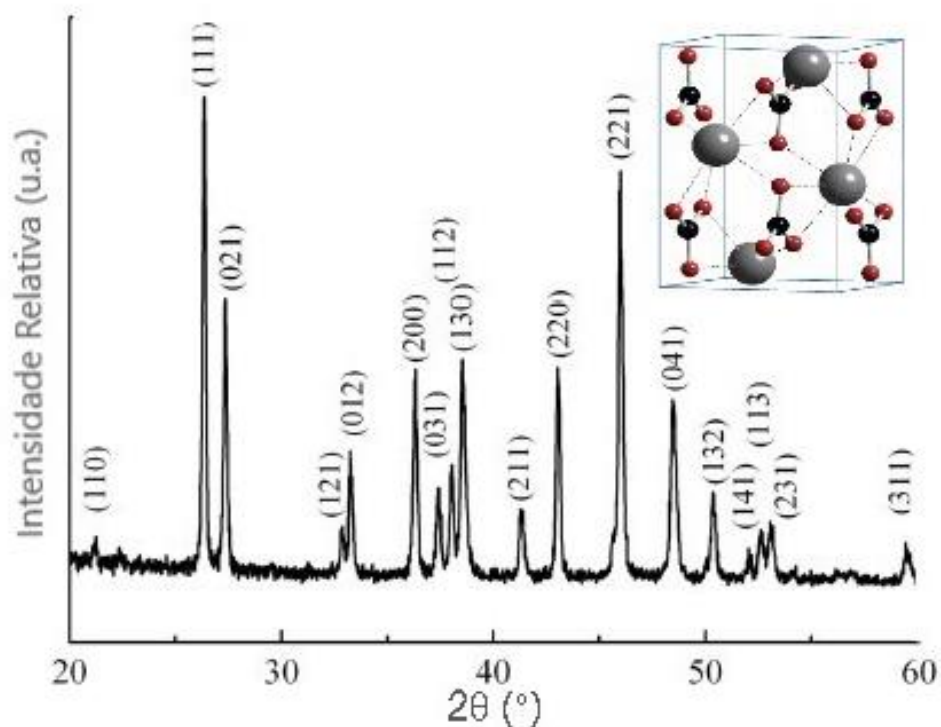
Esta forma alotrópica do CaCO_3 é característica por possuir os padrões de difração correspondem aos índices de Miller (012), (104), (110), (113), (202), (018), (116), (1010) e (215).

A estrutura da calcita é formada por camadas de os íons Ca^{2+} que são alternadas por camadas de grupos carbonatos, orientados de forma perpendicular ao eixo c. As camadas adjacentes de íons de cálcio e grupos CO_3^{2-} fazem ligações iônicas. Formando a estrutura da calcita, os átomos de cálcio são coordenados por seis átomos de oxigênio de grupos carbonatos diferentes. Cada átomo de carbono está ligado a três átomos de oxigênio, e este está conectado a dois átomos de cálcio e a um átomo de carbono (MAO; SIDERS, 1997).

A aragonita é a segunda formação alotrópica mais encontrada do CaCO_3 e é formada tanto em ambientes marinhos quanto de água doce por meio de processos biológicos e físicos. Esta estrutura é metaestável e acima de 300 °C volta a conformação de calcita (STAUDIGEL; SWART, 2016) (HAN et al., 2005).

O CaCO_3 na conformação de aragonita é característica por possuir sistema ortorrômbico. Possui padrão de difração que correspondem aos índices de Miller (110), (111), (021), (121), (012), (200), (031), (112), (130), (211), (220), (221), (041), (132), (141), (113), (231) e (311) (ZHOU et al., 2009) (Figura 10).

Figura 10: Padrão de difração de raios X da aragonita.

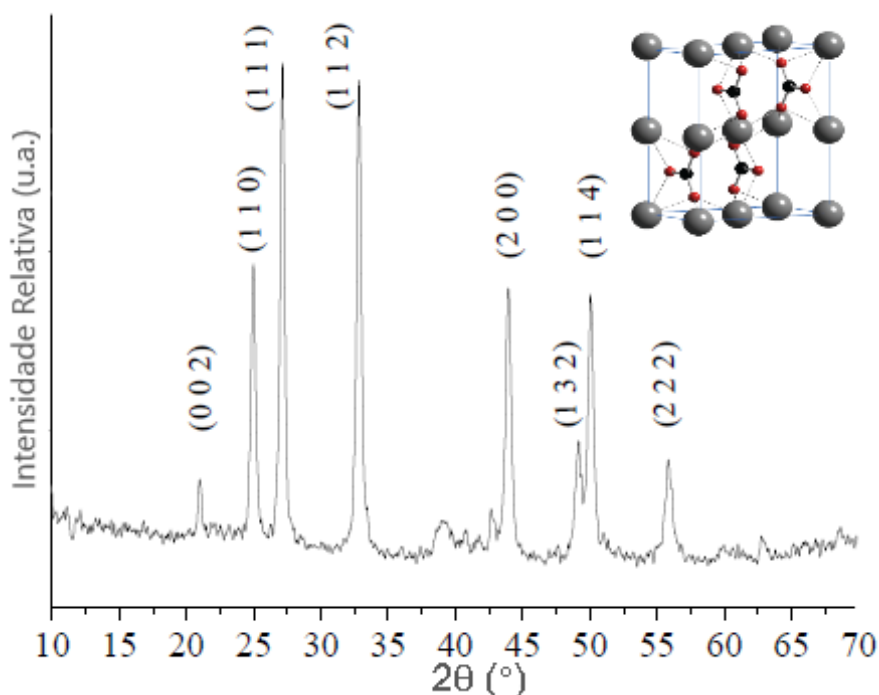


Fonte: Adaptado de ZHOU et al., 2009.

O terceiro polimorfo do CaCO_3 , a vaterita, é um mineral bem mais escasso. Assim como a aragonita, este composto é metaestável e quando exposto em temperaturas acima de 60°C se transforma em calcita, além de possuir maior solubilidade que as outras fases alotrópicas e em estado aquoso se converte na conformação do tipo calcita. Contudo, a inserção de íons metálicos ou matéria orgânica estabiliza o CaCO_3 nesta forma alotrópica. Sendo assim, ela é encontrada em fontes minerais, cálculos biliares e urinários, tecidos orgânicos e plantas. O padrão de raios x característico da vaterita está na Figura 11.

O polimorfo do CaCO_3 na conformação de vaterita é característico por possuir sistema hexagonal. O padrão de difração desse sistema corresponde aos índices de Miller (002), (110), (111), (112), (200), (132), (114) e (222). (Figura 10) (HAN et al., 2005) (Figura 11).

Figura 11: Padrão de difração de raios X da vaterita.



Fonte: Adaptado de LÓPEZ MARZO; PONS; MERKOÇI, 2014.

2.2.2 Óxido de Cálcio (CaO)

O óxido de cálcio tem sido amplamente investigado como catalisador heterogêneo na síntese de biodiesel etílico. O interesse neste óxido é devido a sua elevada basicidade, baixa solubilidade e baixo custo. Além de ser de fácil manuseio, o uso em reações de transesterificação como bases sólidas têm gerado resultados promissores (SEMWAL et al., 2011).

O íon Ca^{2+} no CaO, possui baixa eletronegatividade e atua como sítio ácido muito fraco (auxiliar do O^{2-} nas reações) enquanto o ânion conjugado O^{2-} exibe forte propriedade alcalina e concentra em si elevada densidade eletrônica. Desta forma, a atividade catalítica do CaO na reação de transesterificação é baseada na ação de fortes sítios alcalinos presentes na superfície do catalisador (IIZUKA et al., 1971). Estes sítios catalíticos podem ser afetados tanto pela temperatura de calcinação quanto pelo precursor do CaO, e podem ser desativados quando em longo contado com ar atmosférico devido a adsorção de H_2O e CO_2 (Tabela 3) (KESIC et al., 2012) (ALONSO et al., 2010) (DI COSIMO et al., 2014).

Tabela 3: Propriedades físico-químicas dos CaO calcinados a 800 °C a partir de diferentes precursores.

Tipo de Precursor do CaO	Tamanho do cristalito (Å)	Área Superficial (m².g⁻¹)	Basicidade (Dessorção de CO₂ (μmol.g⁻¹))
CaCO ₃	670	26	101
Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	370	22	62
CaC ₂ O ₄	470	26	63
Ca(NO ₃) ₂	1160	<1	***
Ca(OH) ₂ *	600	27	61
Ca(OH) ₂ **	930	7	15
Calcário	560	13	270
Dolomita	460	14	221

* Obtido pela precipitação de Ca(C₂H₃O₂)₂

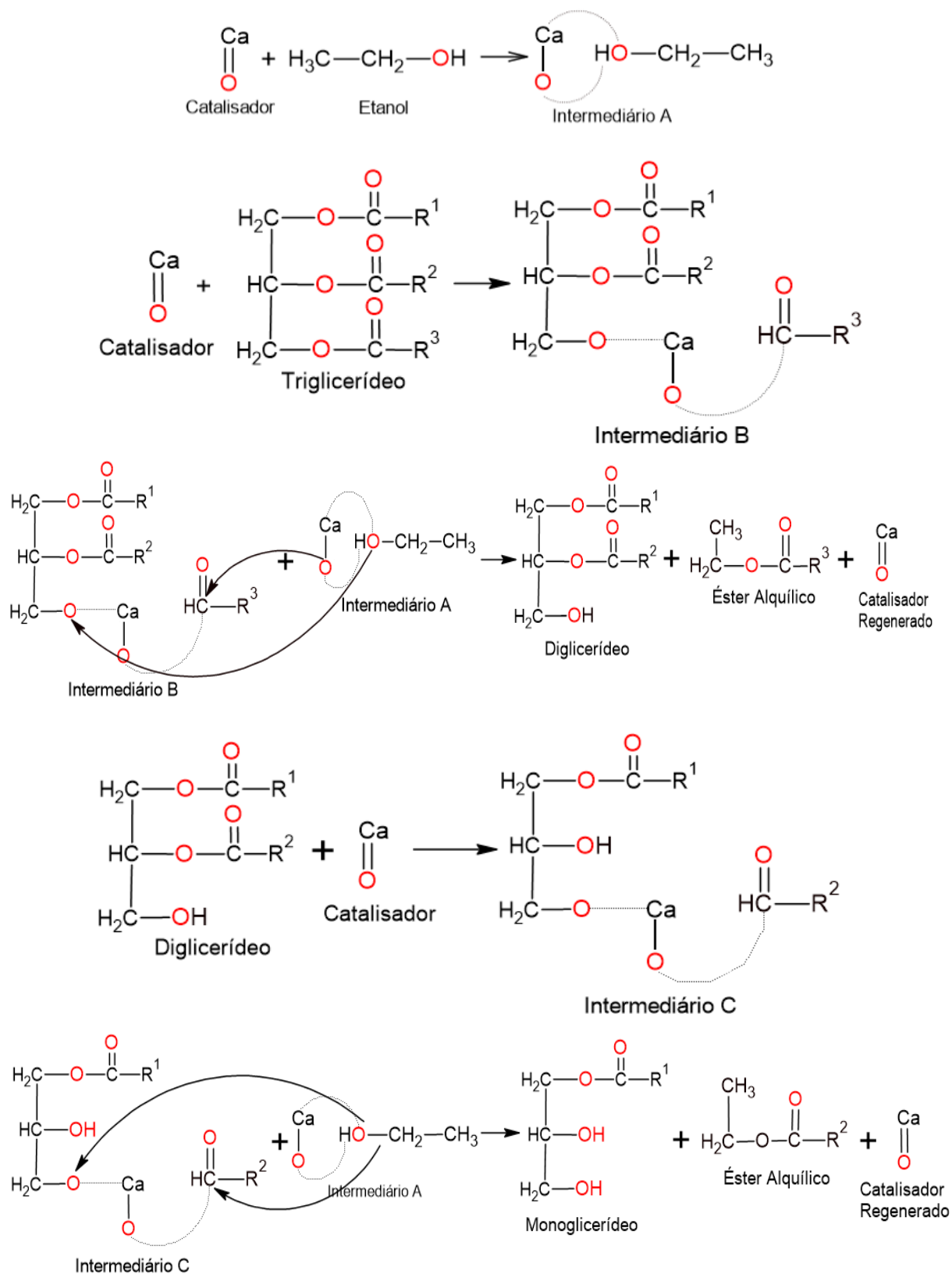
** Obtido pela precipitação de Ca(NO₃)₂

*** Nenhuma quantidade mensurável de CO₂ foi adsorvida

Fonte: Adaptada de ALONSO et al., 2010.

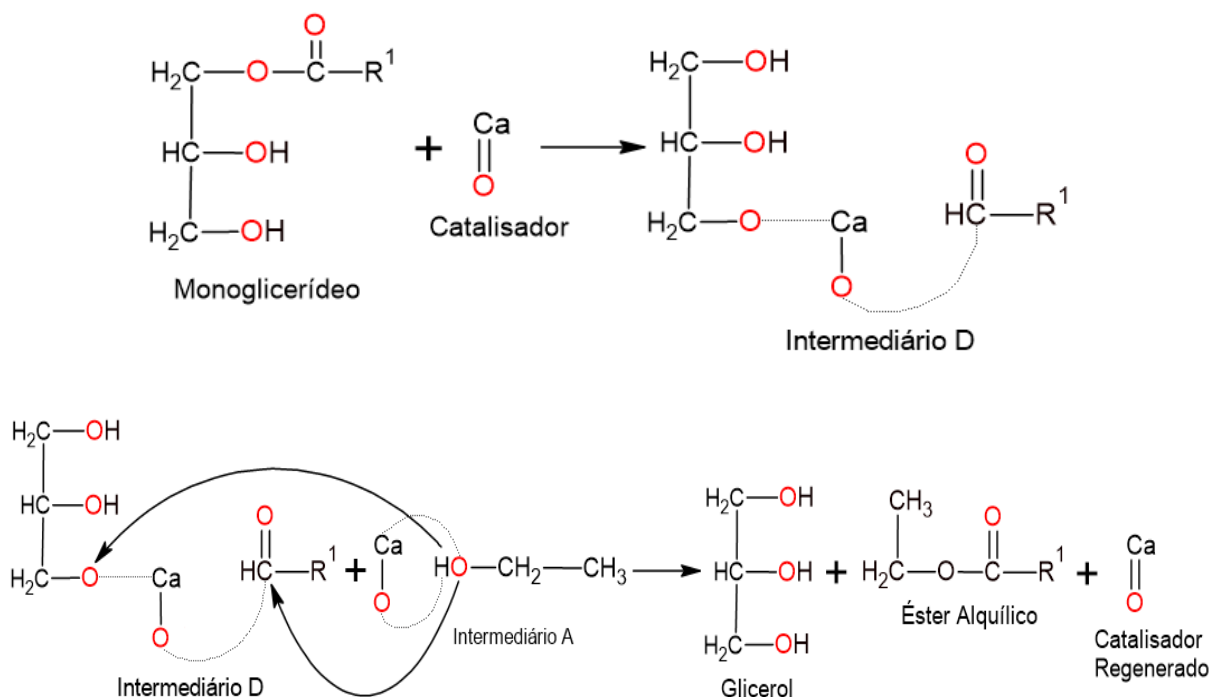
O mecanismo de reação proposto por PASUPULETY et al., 2013 é composto por duas fases (Figura 12). A Figura 12 mostra a formação dos intermediários A e B entre o CaO e o metanol. O intermediário A é formado pela protonação do sítio básico de Lewis (ânion oxigênio) e o intermediário B pela interação entre o triglicerídeo e outro sítio básico de Lewis. Posteriormente, ocorre a interação entre os intermediários A e B e consequente formação de éster alquílico, diglicerídeo e catalisador regenerado. O diglicerídeo formado sofre ataque do sítio básico de Lewis resultando no intermediário C, esta espécie reage com o intermediário A produzindo éster, monoglicerídeo e regenerando o catalisador. Por fim, o monoglicerídeo sofre ataque nucleofílico do sítio alcalino do catalisador gerando o intermediário D, que por interação com o intermediário A resulta na formação de éster alquílico, glicerol e catalisador regenerado.

Figura 12: Mecanismo de catálise com CaO para reação de transesterificação (continua).



Fonte: Elaborado pelo autor.

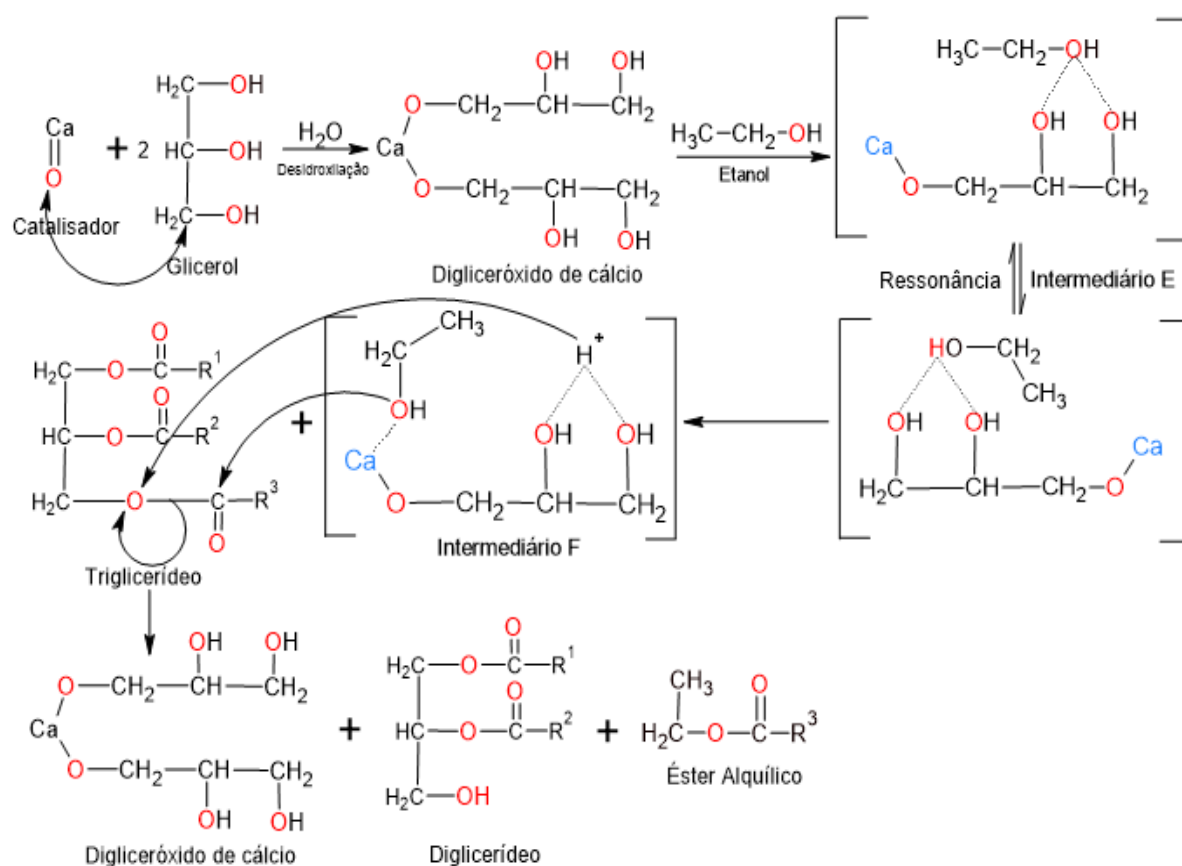
Figura 12: Mecanismo de catálise com CaO para reação de transesterificação (conclusão).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Duas moléculas do glicerol formado na reação interagem com o catalisador formado digliceróxido de cálcio em um processo de desidroxilação. Os dois grupos OH do digliceróxido de cálcio, devido a sua densidade eletrônica, são propensos a formar ligação de hidrogênio com o metanol, resultando nos intermediários E e F. Por fim, o intermediário F reage com o triglicerídeo formando éster alquílico e regenerando o digliceróxido de cálcio. Este processo é repetitivo e direciona a reação de transesterificação no sentido de formação dos produtos, o que pode aumentar o rendimento de biodiesel. (Figura 13) (MARINKOVIĆ et al., 2016).

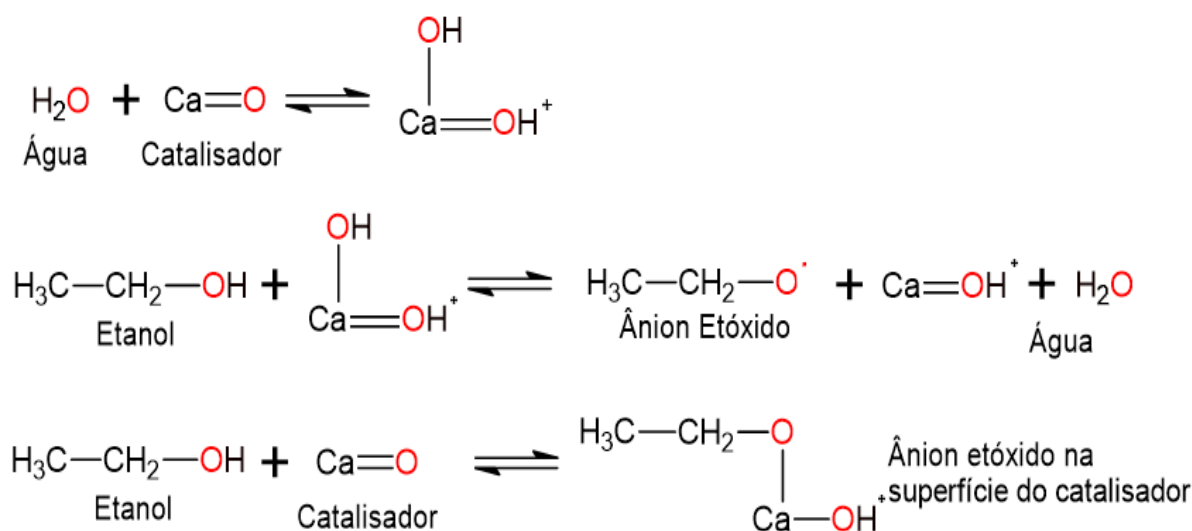
Figura 13: Mecanismo de formação do digliceróido de cálcio em reação de transesterificação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A presença de uma pequena quantidade de água em reações de transesterificação para a síntese de biodiesel atua de forma sinérgica no sentido de formação dos produtos. Esta vantagem do CaO é ocasionada pela formação de ânions metóxido entre a água e o catalisador durante o processo de síntese, e seu mecanismo de formação está descrito na Figura 15 (BANKOVIĆ–ILIĆ et al., 2017).

Figura 14: Formação do íon etóxido durante a reação de transesterificação tendo como catalisador o CaO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Neste mecanismo proposto por MARINKOVIĆ et al., 2016, o ânion etóxido pode ser formado durante a reação de transesterificação por duas vias. Na primeira rota a água sofre interação com os íons presentes na superfície do catalisador formando um composto intermediário, que terá como subproduto em sua superfície um ânion OH^- , posteriormente extraído pelo metanol e formando o íon etóxido. Na segunda rota de formação o íon etóxido é formado pela reação direta com o catalisador.

2.2.3 Método de Síntese dos Óxidos Catalisadores do Tipo CaO

A co-precipitação consiste na adição de uma solução contendo sais metálicos em uma solução alcalina contendo o ânion a ser incorporado na estrutura, possibilitando a obtenção de um produto com estrutura organizada e de baixo custo. Mesmo sendo um método simples os parâmetros de reação influenciam a morfologia do material (MARINKOVIĆ et al., 2016). Sendo assim, a precipitação deverá ser simultânea sem que ocorra a separação das fases cristalinas. Para isso é necessário um controle rígido do grau de agitação (geralmente vigorosa), tempo de gotejamento, tempo de maturação e temperatura de reação. Em alguns casos é

necessário o controle de viscosidade, concentração de reagentes e controle na diferença de solubilidade entre todos os precipitantes (MARINKOVIĆ et al., 2016) (CREPALDI; PAVAN; VALIM, 2000).

2.2.3.1 Modificações na Estrutura do CaO

O óxido de cálcio possui resultados promissores como catalisador na reação de transesterificação, como exemplo BANKOVIĆ–ILIĆ et al., 2017 traz rendimentos de 75% em uma hora de reação. Contudo, o uso do CaO em produção industrial contamina o biodiesel pelo CaO lixiviado, ocasionando a baixa reusabilidade deste catalisador.

Sendo assim, a capacidade de combinação do óxido de cálcio com outros metais pode elevar seu desempenho catalítico e diminuir a contaminação do biodiesel e do glicerol pela lixiviação deste catalisador (ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009). A estabilização deste material pode ser feita com associação a outros metais através da síntese de óxidos mistos, em que a porcentagem do outro metal é elevada chegando às vezes a mais de 50% da composição total do material. O CaO também pode ser adicionado a um suporte como sílica ou Al_2O_3 . As modificações também podem ser feitas pela impregnação de metais alcalinos, alcalino-terrosos ou compostos orgânicos ao CaO (em baixas concentrações) devido a sua porosidade e estabilidade térmica (necessária devido a elevada temperatura de calcinação deste catalisador), neste caso o tipo de íon e sua concentração são os fatores determinantes no potencial catalíticos destes materiais. Sendo assim, os íons podem tanto ser incorporados a estrutura do material quanto adsorvidos em sua superfície (MARINKOVIĆ et al., 2016) (BOEY; MANIAM; HAMID, 2011).

Neste trabalho o precursor proveniente da mistura de dois diferentes materiais ($Ca(OH)_2$ e o $CaCO_3$), foi modificado com metais trivalentes (La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} , Yb^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} e Al^{3+}) e metais divalentes (Mn^{2+} e Zn^{2+}) com o intuito do aumento da atividade catalítica e estabilidade do CaO durante a reação de transesterificação. O método escolhido foi a dopagem desses metais em baixas concentrações (0,5; 1,0 e 3,0 %), motivado pelo fato de que diferentes íons influenciarem a força básica deste material, uma vez que a calcinação favorece a interação entre os sítios catalíticos (BANKOVIĆ–ILIĆ et al., 2017).

Os metais escolhidos para a modificação do CaO possuem as propriedades listadas na Tabela 4.

Tabela 4: Propriedades dos íons dopantes do CaO.

Nome	Z _{ef}	Raio iônico (nm)*
Al ³⁺	9,05	0,054
Fe ³⁺	6,30	0,055
Ga ³⁺	7,05	0,062
Mn ²⁺	5,30	0,067
Zn ²⁺	6,90	0,074
Lu ³⁺	5,85	0,099
Ca²⁺	8,75	0,100
Yb ³⁺	5,85	0,100
Ce ³⁺	5,20	0,118
La ³⁺	10,05	0,122

Fonte: HOUSECROFT; SHARPE, 2012.

A inserção de íons com raio iônico superior ao do cálcio podem comprometer a cristalinidade do material sintetizado e promover a formação de mais de uma fase cristalográfica, já que a estrutura suporta apenas íons de raio iônico menor ou semelhante ao Ca²⁺. Além de promover desordem na superfície do CaO, aumentando tanto a área superficial quanto a quantidade de sítios ativos, interessantes as reações de transesterificação (FERNÁNDEZ et al., 2000).

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo da influência dos precursores (Ca(OH)_2 , CaCO_3 e um material misto de ambos (PM)) do CaO em suas propriedades estruturais e catalíticas, além do estudo da influência da dopagem de metais trivalentes (Ga^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} e Yb^{3+}) e metais divalentes (Mn^{2+} e Zn^{2+}) nas propriedades dos precursores, dos óxidos modificados e seu potencial catalítico para a produção de biodiesel etílico.

3.1 Objetivos Específicos

O conjunto de objetivos está focado na síntese, caracterização estrutural e avaliação da atividade catalíticas dos óxidos modificados, sendo eles:

- Preparação dos precursores (Ca(OH)_2 , CaCO_3 , e precursor composto por ambos (PM)) e do CaO dopado com metais trivalentes e por co-precipitação;
- Caracterização dos precursores por análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG);
- Caracterização dos precursores e dos óxidos catalisadores por difração de raios (DRX), identificação das ligações químicas por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR);
- Determinação da área superficial específica dos óxidos catalisadores por BET, quantificação da acidez por adsorção de butilamina, determinação da força básica pelo método dos indicadores de Hammett e investigação da atividade catalítica por cromatografia gasosa (GC);
- Investigação das condições de reação de transesterificação, reutilização do catalisador e lixiviação para os catalisadores com melhor desempenho catalítico;

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Materiais

Durante os procedimentos de síntese foram utilizados diferentes sais dos íons precipitados para a formação dos catalisadores (Tabela 5). Todas as soluções foram preparadas em água destilada.

Tabela 5: Reagentes utilizados na síntese dos catalisadores.

Nome	Fórmula Química	Massa Molecular (g.mol ⁻¹)	Marca
Nitrato de cálcio	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	236,1	Synth
Nitrato de alumínio	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	375,1	Synth
Nitrato de ferro	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	404,0	Synth
Nitrato de zinco	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	297,5	Synth
Nitrato de manganês	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	251,0	Synth
Cloreto de gálio	GaCl ₃	179,0	Sigma-Aldrich
Nitrato de lutécio	Lu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	360,9	Sigma-Aldrich
Nitrato de cério	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	434,2	Sigma-Aldrich
Nitrato de Lantânio	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	433,0	Sigma-Aldrich
Cloreto de itérbio	YbCl ₃	387,5	Sigma-Aldrich
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	105,9	Dinâmica
Hidróxido de sódio	NaOH	39,9	Synth

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Síntese dos Óxidos Catalisadores

Foram preparados três tipos de precursores do CaO: Ca(OH)_2 , CaCO_3 e uma mistura de ambos nomeada como precursor misto (PM). A síntese dos precursores e seus materiais modificados com diferentes metais foi realizada pela reação de co-precipitação.

Para o preparo do Ca(OH)_2 foi feita uma solução de 300 ml contendo 14,5 g de nitrato de cálcio (0,062 mols) a qual foi adicionada, paulatinamente, a uma solução aquosa de 200 ml contendo 34 ml de uma solução de hidróxido de sódio (4 mol.l^{-1}) (0,07 mols) a 60 °C, sob agitação vigorosa resultando em um precipitado.

Para o preparo do CaCO_3 foi feita uma solução de 300 ml contendo 14,5 g de nitrato de cálcio (0,062 mols) a qual foi adicionada, paulatinamente, a uma solução aquosa de 200 ml contendo 6,51 g de carbonato de sódio (0,061 mols) a 60 °C, sob agitação vigorosa resultando em um precipitado.

Para o preparo do material misto de Ca(OH)_2 e CaCO_3 foi feita uma solução de 300 ml contendo 14,5 g de nitrato de cálcio (0,062 mols) a qual foi adicionada, paulatinamente, a uma solução aquosa de 200 ml contendo 3,25 g de carbonato de sódio (0,031 mols) e 17 ml de uma solução de hidróxido de sódio (4 mol.l^{-1}) (0,07 mols) e a 60 °C, sob agitação vigorosa resultando em um precipitado.

Os materiais dopados foram sintetizados com a estrutura do PM, assim como a mesma quantidade e metodologia. Os sais dos metais dopantes foram adicionados na quantidade de 0,5; 1,0 e 3,0% em relação ao óxido final, acrescentados a solução de nitrato de cálcio.

Ao término, os precursores dos óxidos catalíticos foram mantidos a 60 °C por 4 dias para maturação do precipitado, o qual foi isolado por filtração a vácuo, lavado três vezes com água destilada e seco a 120 °C por 12 horas. Os sólidos resultantes foram triturados e peneirados em malha de 0,140 mm. (CREPALDI; PAVAN; VALIM, 2000).

Os materiais sintetizados foram identificados como PM_C%, onde C é o íon modificador em sua respectiva proporção de dopagem.

Para a obtenção do óxido catalisador os precursores foram calcinados em uma única etapa a 800 °C por 4 horas em forno tipo mufla e o resfriamento foi realizado ainda dentro do forno (MARINKOVIĆ et al., 2016) (SEMWAL et al., 2011).

Os óxidos catalisadores foram identificados como $Ox(PM)_C\%$, onde C é o íon modificador com sua respectiva proporção de dopagem.

4.3 Teste do Potencial Catalítico dos Óxidos Sintetizados

Os óxidos sintetizados tiveram seu potencial catalítico avaliado por meio da reação de transesterificação na síntese de biodiesel etílico. Para isso, foram realizadas reações entre óleo de soja (3,22 ml) e álcool etílico (2,66 ml) na proporção 1:20 (mol/mol), 5% (m/m) do óxido catalítico (0,1 g) por massa de óleo de soja, a 70 °C em reatores de 15 ml de vidro com tampa de borracha e lacre de alumínio com pressão autogerada durante 12 horas. O biodiesel sintetizado foi separado em estufa por evaporação a 50 °C por 12 horas e posteriormente centrifugado para separação do glicerol. (COELHO et al., 2017).

4.4 Teste de Lixiviação dos Catalisadores Sintetizados

O álcool usado na reação de transesterificação tem capacidade de solubilizar parte do catalisador. Sendo assim, a lixiviação se dá pela solubilização de uma fração da superfície do catalisador pelo álcool, que por sua vez realiza a atividade catalítica na reação de transesterificação em fase homogênea (mesma fase dos reagentes). Simultaneamente, a fração de catalisador que permanece em estado sólido promove a catálise heterogênea da reação (fase diferente dos reagentes).

Os testes de lixiviação dos catalisadores sintetizados foram realizados segundo metodologia apresentada por LANI, 2020 pela reação de transesterificação. Para este método, foi pesada a massa de óxido catalisador referente a 5% (m/m) de óleo de soja, que foi agitada durante 1 hora a 70 °C com o etanol na proporção de 1:20 etanol/óleo, para que se lixiviassem os íons Ca^{2+} . Subsequentemente, o catalisador foi removido por filtração e o etanol filtrado foi usado na reação de transesterificação a 70 °C por 12 horas em reatores lacrados com pressão autogerada e agitação (800 rpm). Desta forma, a atividade catalítica foi atribuída apenas as espécies lixiviadas no etanol. Ao término da reação e transesterificação o produto obtido foi analisado. Os ésteres alquílicos presentes na solução correspondem a conversão obtida com o catalisador lixiviado.

4.5 Métodos de Caracterização

4.5.1 Análise Térmica (TG)

O estudo termogravimétrico tem como proposta a variação de massa de uma amostra resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação e condensação) ou química (degradação, decomposição, formação e oxidação) (TAKEO, 2000).

As análises termogravimétricas foram realizadas com fluxo de ar a vazão de 100 ml.min⁻¹, em uma rampa de aquecimento de 15 °C.min⁻¹ até uma temperatura de 800 °C utilizando a balança termogravimétrica, modelo TGA 4000 – Perkin Elmer®. Para a análise padronizou-se uma massa de aproximadamente 10 mg.

4.5.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR-ATR)

Comumente, as transições vibracionais ocorrem na região do infravermelho, da mesma forma que as eletrônicas na região do ultravioleta e visível e as rotacionais na região de micro-ondas. A absorção na região do infravermelho ocorre quando a molécula tem variação em seu momento de dipolo elétrico como uma consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. Estas vibrações moleculares podem ser tanto simétricas quanto assimétricas e são divididas em deformações axiais (estiramentos) ou deformações angulares, que podem ser classificadas como fora do plano ou no plano (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000)

A espectroscopia de reflectância total atenuada (ATR) é comumente usada em análises de amostras em pó, pastas e polímeros. A técnica é baseada na presença de um cristal (seleneto de zinco, germânio ou diamante) com índice de refração elevado e baixa absorção na região do infravermelho. O feixe de radiação passa do meio mais denso (cristal) para o menos denso (amostra) ocorrendo a reflexão. No ponto de reflexão o feixe age como se penetrasse na amostra e a radiação de penetração é conhecida como onda evanescente, se a amostra absorve certo comprimento de onda evanescente, ocorre atenuação do feixe para comprimentos de onda relacionados às bandas de absorção no infravermelho.

Os espectros de transmissão na região do infravermelho dos materiais precursores e seus óxidos foram obtidos pelo espectrofotômetro Spectrum Two da Perkin-Elmer com ATR acoplado no intervalo correspondente a região entre 4000-500 cm^{-1} , com quatro acumulações.

4.5.3 Área Superficial Específica (BET)

A área superficial específica é descrita como a razão da área da superfície das partículas de um sólido por unidade de massa, geralmente expressa em metros quadrados por grama de material. Esta propriedade é influenciada pela forma, tamanho, composição e natureza das partículas, sendo de fundamental importância no estudo de reações de superfície, análise de adsorção e catálise heterogênea.

Existem variadas metodologias para analisar a área superficial específica de um sólido, e a análise por BET é um dos métodos mais tradicionais empregados neste tipo de caracterização. A sigla BET está relacionada com as iniciais dos nomes dos pesquisadores que apresentaram o método Brunauer, Emmett e Teller em 1938 (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

A análise da área superficial específica por BET é a medida da fisissorção do gás N_2 . Inicialmente a amostra sofre pré-tratamento com aquecimento e fluxo de gás para remoção de possíveis contaminações devidas sua exposição ao ar. Posteriormente, o material é resfriado sob vácuo com o uso do gás N_2 (adsorvato). Cada dosagem de N_2 realizada, a pressão é equilibrada e novamente é medida a quantidade de gás adsorvido. Com esses dados, constrói-se uma isoterma relacionando o volume do gás adsorvido e o aumento da pressão a uma temperatura constante. Esta isoterma permite determinar a quantidade de gás necessária para formar uma camada sobre a superfície do sólido e, conseqüentemente, de seus poros. Após, ocorre a dessorção do N_2 , similarmente ao processo de adsorção, porém com redução da pressão exercida, obtendo-se as isotermas de adsorção e dessorção.

Os cálculos pelo modelo de B.E.T são descritos pelas equações 1 e 2 apresentadas a seguir:

$$p/[V.(p_0-p)] = (1/V_m) + \{[(c-1).p]/(V_m.p_0)\} \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

V: Volume do gás adsorvido a pressão **p**;

(p₀-p): Pressão de vapor saturada do N₂ à temperatura de adsorção;

V_m: Capacidade de adsorção na monocamada;

(c-1): Constante relacionada as energias de adsorção e condensação do gás;

Com esses dados é construído um gráfico que relaciona **P/V(p₀-p)** em função de **p** ou de **p₀-p**, obtendo-se **V_m**, usado no cálculo da **S_{BET}**.

$$S_{BET} = (N_{AV} . \sigma . V_m) / V \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

N_{AV}: Número de Avogadro;

V_m: Volume molar (22,41 ml.mol⁻¹, 0 °C e 1 atm);

σ: Área ocupada por uma molécula;

Desta forma, esta caracterização é de suma importância para se explicar e prever a atividade, seletividade, estabilidade e demais propriedades dos catalisadores empregados em uma reação.

Os ensaios de fisissorção foram realizados em um equipamento da marca Micromeritics® modelo Gemini VII utilizando gás nitrogênio para a adsorção, baixas temperaturas de operação e pressões relativas da ordem de 200 mmHg. Para a análise de área superficial específica utilizou-se aproximadamente 0,1 g de amostra.

4.5.4 Difração de Raios X

As fases cristalinas foram identificadas por difração de raios X utilizando difratômetro da marca Rigaku®, Miniflex 300. As amostras foram submetidas à radiação CuK α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) em um intervalo angular de 5 a 60° com variação de 2 θ por minuto em temperatura ambiente.

A técnica de difração de raios X permite a identificação das fases presentes nos materiais e possibilita a determinação do tamanho médio de cristalito para o CaO, por meio da equação de Scherrer (Equação 3).

$$D = (0,9.\lambda)/(\beta.\cos\theta) \quad \text{Equação 3}$$

Onde β é a largura total na metade da intensidade máxima (nm) (FWHM), θ o ângulo de Bragg, λ é o comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å) (MIRGHIASI et al., 2014) (HARSHA HEBBAR; MATH; YATISH, 2018).

4.5.5 Propriedades Anfotéricas

4.5.5.1 Acidez

A acidez foi determinada utilizando a balança termogravimétrica modelo TGA 4000 – PerkinElmer®. Para a análise utilizou-se aproximadamente 12 mg de amostra em panela de cerâmica. A rampa de aquecimento iniciou-se em 70 °C alcançando a temperatura de 660 °C com uma taxa de 50 °C.min⁻¹ em atmosfera dinâmica de nitrogênio (20 ml.min⁻¹), seguida de isoterma de 660 °C durante 2 min. Posteriormente houve o resfriamento até 50 °C através de uma taxa de 40 °C.min⁻¹, seguida de uma isoterma de 5 min a 50 °C em atmosfera dinâmica de butilamina (30 ml.min⁻¹). O valor obtido na variação de massa após a inserção de butilamina foi convertido proporcionalmente em mmol_{butilamina}.g_{amostra}⁻¹ (SILVA et al., 2004). A densidade e a força dos sítios catalíticos ácidos possuem influência direta sobre o rendimento da reação de transesterificação e dependem da composição e temperatura de calcinação do precursor (FARIAS et al., 2015).

4.5.5.2 Alcalinidade

Neste trabalho, a alcalinidade foi mensurada pelo método dos indicadores de Hammett por meio da mudança de cor gerada na solução de acordo com a superfície do catalisador (KIJEŃSKI et al, 1979).

A capacidade de sua superfície do catalisador de converter um ácido que está eletricamente neutro em sua forma de base conjugada é definida como força básica de um catalisador, e pode ser expressada em:

$$H_- = pK_a + \log ([A]/[HA]) \quad \text{Equação 4}$$

Na mensuração da força básica os indicadores de Hammett possuem o papel de ácido. Sendo assim, a alteração de cor dos indicadores adsorvidos é referente a conversão de 50% das moléculas neutras para a base conjugada, e é representada por:

$$H_- = pK_a \text{ (do indicador)} \quad \text{Equação 5}$$

Este método permite uma determinação rápida e eficaz da basicidade da superfície do catalisador (KIJEŃSKI et al, 1979) (FRAILE et al., 2009).

A quantificação dos sítios alcalinos foi feita pela titulação com ácido benzóico a 0,01 mol.l⁻¹ em metanol. Nos ensaios, 1.10⁻³g do catalisador foi agitado durante 2 horas com 1 ml de solução metanólica de indicador a 0,1%.

Após a titulação a basicidade foi calculada pelas equações 6 e 7 abaixo:

$$N_{H^+} = C_{AB} \cdot V_{AB} \quad \text{Equação 6}$$

$$B = (C_{N_{H^+}}/m_c) \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

N_{H+} : Número de mols de ácido benzóico usado na titulação (mol)

C_{AB} : Concentração de ácido benzóico usado na titulação (mol.l⁻¹)

V_{AB} : Volume de ácido benzóico usado na titulação (l).

m_c : Massa de catalisador (g).

B : Basicidade da amostra (mmol.g⁻¹).

4.5.6 Método de Caracterização do Biodiesel

O biodiesel sintetizado foi quantificado por cromatografia gasosa. Neste trabalho uma alíquota de 5 µl de biodiesel foi diluída 50 vezes em hexano e analisada em um equipamento GC-FID (Perkin Elmer®, Clarus 680). Para a análise foi injetado 1 µl de cada amostra diluída no cromatógrafo com coluna capilar Agilent J &W Biodiesel EN14103 de 30 m, 0.32 mm e 0.25 µm, para separação e quantificação dos ésteres produzidos. A rampa de aquecimento iniciou a 160°C até atingir a temperatura de 180 °C com taxa de aquecimento 4 °C·min⁻¹, posteriormente elevou-se até a temperatura de 230 °C com taxa de aquecimento de 6 °C·min⁻¹. Os parâmetros utilizados para as análises foram: Temperatura do injetor e do detector fixadas em 250 °C e gás de arraste nitrogênio com vazão 1,0 ml·min⁻¹. Os dados cromatográficos foram coletados no *software* TotalChrom Navigator (PerkinElmer®, versão 6.3.2.0646). A quantificação foi baseada em curvas analíticas utilizando ésteres etílicos (linoleato, oleato, palmitato e estearato de etila) como padrão analítico de calibração e na faixa de concentração de 0,002; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2, 0,4 e 0,6 mg.ml⁻¹ e como padrão interno heptadecanoato de metila - HDM (Sigma-Aldrich®≥99%) contendo 4 µg.ml⁻¹ em cada amostra.

O rendimento de biodiesel (**R**) foi calculado com a proposição de URIOSTE et al., 2008, e pode ser feito pelas equações abaixo:

$$R = (Mt/Me) \cdot 100 \quad \text{Equação 8}$$

$$R = \{[Mt/((Ca.Mi).MMe)]/MMA\} \cdot 100 \quad \text{Equação 9}$$

Em que:

Mt: Massa total de ésteres obtidos;

Me: Massa teórica esperada;

Ca: concentração de ácido graxo;

Mi: massa inicial de óleo utilizado;

MMe: massa molar do éster;

MMa: massa molar do ácido graxo;

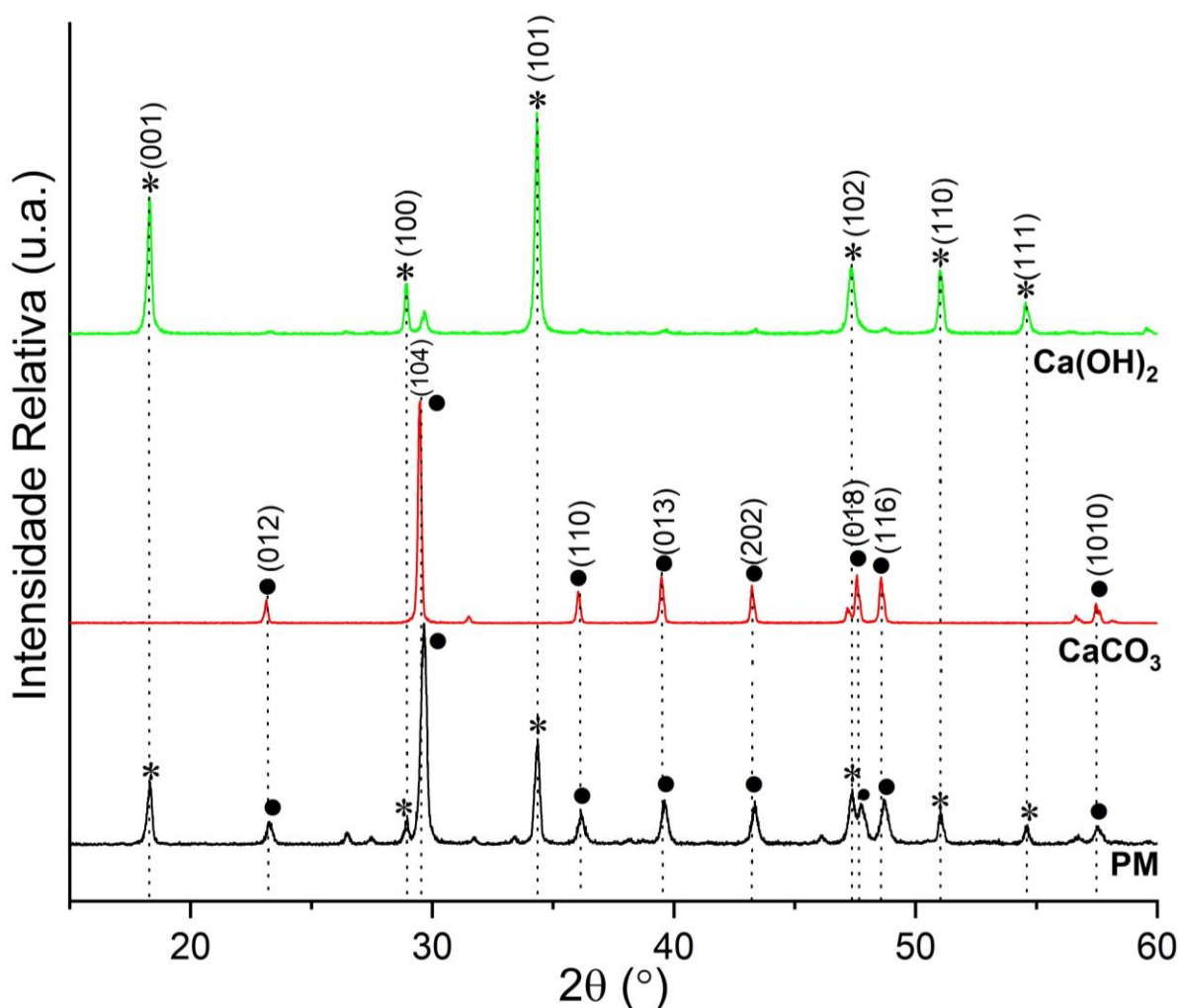
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Tipos de Precursores para o CaO

5.1.1 Caracterização dos Precursores do CaO

As fases cristalinas do Ca(OH)_2 , CaCO_3 e do PM foram identificadas por difração de raios X e os difratogramas obtidos para os três precursoros do CaO estão na Figura 15.

Figura 15: Difratogramas de raios X do Ca(OH)_2 , CaCO_3 e do PM.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A distribuição dos átomos na célula unitária de cada fase cristalina na amostra é caracterizada por um padrão de difração característico, que é definido por uma única distribuição de posições e intensidades dos picos. Assim, cada material cristalino tem sua própria “impressão digital”, a qual permite que os dados de difração sejam utilizados para identificação de materiais, possibilitando a realização de uma análise qualitativa dos difratogramas, comparando-os aos depositados em bancos de dados (BÎRJEGA et al., 2005) (CHAGAS, 2010).

Na Figura 15, o difratogramas do Ca(OH)_2 possui picos característicos identificados pelos índices de Miller correspondente e suas fases cristalográficas estão de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 84-1264, com a Figura 7 e com KESIC et al., 2012 e MENDOZA; TOBÓN, 2013. O material possui sistema cristalino hexagonal de acordo com as características básicas do Ca(OH)_2 e o tamanho médio do cristalito baseado no parâmetro D_{101} (472 Å) (Tabela 6).

A Tabela 6 traz informações do tamanho do cristalito dos precursores do CaO sintetizados.

Tabela 6: Tamanho do cristalito para o Ca(OH)_2 , CaCO_3 e o PM.

Amostra	Tamanho do Cristalito (D) (Å)	
	D_{101}	D_{104}
Ca(OH)_2	472	*
CaCO_3	*	602
PM	412	326

*Não possui os picos característicos.

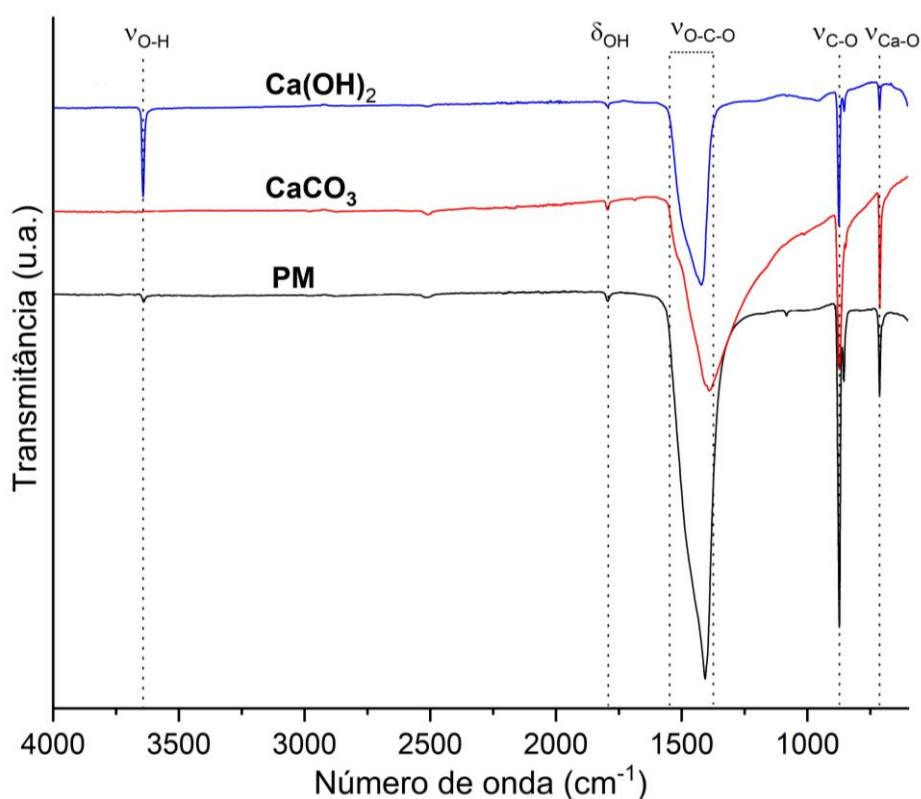
Fonte: Elaborado pelo autor.

O CaCO_3 sintetizado foi cristalizado na forma de calcita e os índices de Miller correspondentes a cada pico cristalográfico estão identificados no difratograma (Figura 15). As fases cristalográficas do carbonato de cálcio está de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 85-1108, com a Figura 9 e com KONTOYANNIS e VAGENAS (2000). O material possui sistema cristalino hexagonal em concordância com as características do CaCO_3 cristalizado como calcita, e o tamanho médio do cristalito baseado no parâmetro D_{104} (602 Å) (Tabela 6).

O PM possui todos os picos cristalográficos do Ca(OH)_2 (JCPDS 84-1264) e do CaCO_3 (JCPDS 85-1108), assim como esperado. Por conter um misto de ambos os precursores tanto a intensidade do pico quanto o tamanho de cristalito foram atenuados (412 para o Ca(OH)_2 e 326 para o CaCO_3 (Tabela 6)), mostrando que a cristalinidade do material diminuiu quando comparado aos precursores puros.

A identificação dos grupos funcionais dos precursores do CaO foi realizada pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho (Figura 16).

Figura 16: Espectros na região do infravermelho para o Ca(OH)_2 , CaCO_3 e o PM.



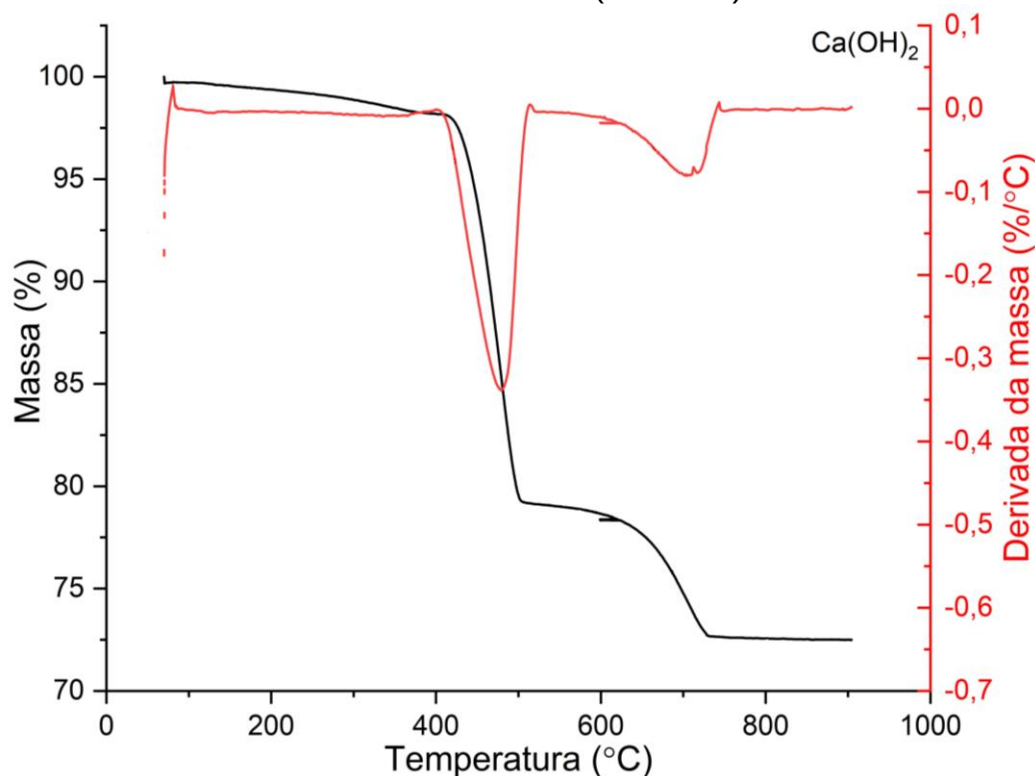
Fonte: Elaborado pelo autor.

No espectro do Ca(OH)_2 foram observadas bandas próximas a 3645 cm^{-1} atribuída ao estiramento da vibração das ligações O-H do grupamento hidroxila da estrutura do material. Possui banda em 1600 cm^{-1} referente a deformação da água adsorvida pela superfície do composto. Banda de absorção próxima a 1500 cm^{-1} correspondente ao estiramento O-C-O e banda em 873 cm^{-1} referente ao

estiramento vibracional da ligação C-O referente a materiais que tenham carbonato em sua composição, nesta amostra o carbonato foi absorvido da atmosfera. E por fim, banda próxima a 700 cm^{-1} corresponde ao estiramento vibracional da ligação Ca-O. (MIRGHIASI et al., 2014) (BLESA; MIRANDA; MOLINER, 2003). O espectro do CaCO_3 possui apenas bandas referentes ao estiramento da ligação O-C-O bem alargada e a banda Ca-O mais intensa, além da presença da banda de água adsorvida na superfície (REIG; ADELANTADO; MOYA MORENO, 2002) (MIRGHIASI et al., 2014). O PM sintetizado possui os grupos funcionais tanto do Ca(OH)_2 quanto do CaCO_3 , a banda da hidroxila estrutural é muito pequena, enquanto as bandas do carbonato são mais intensas e bem definidas.

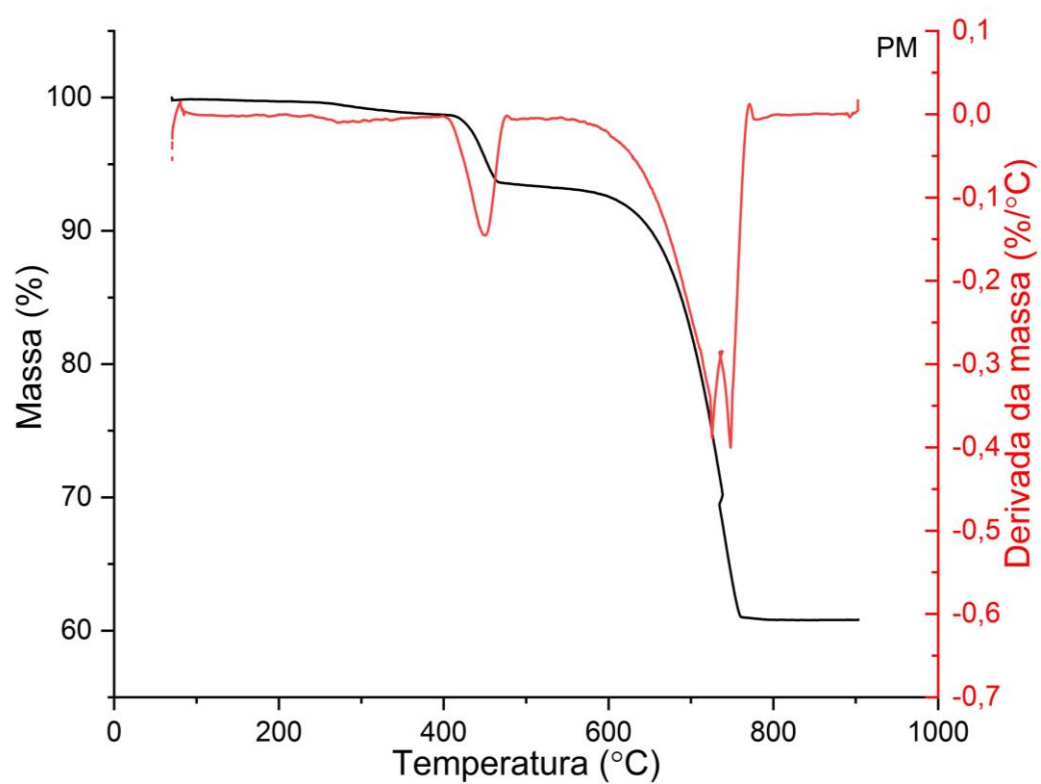
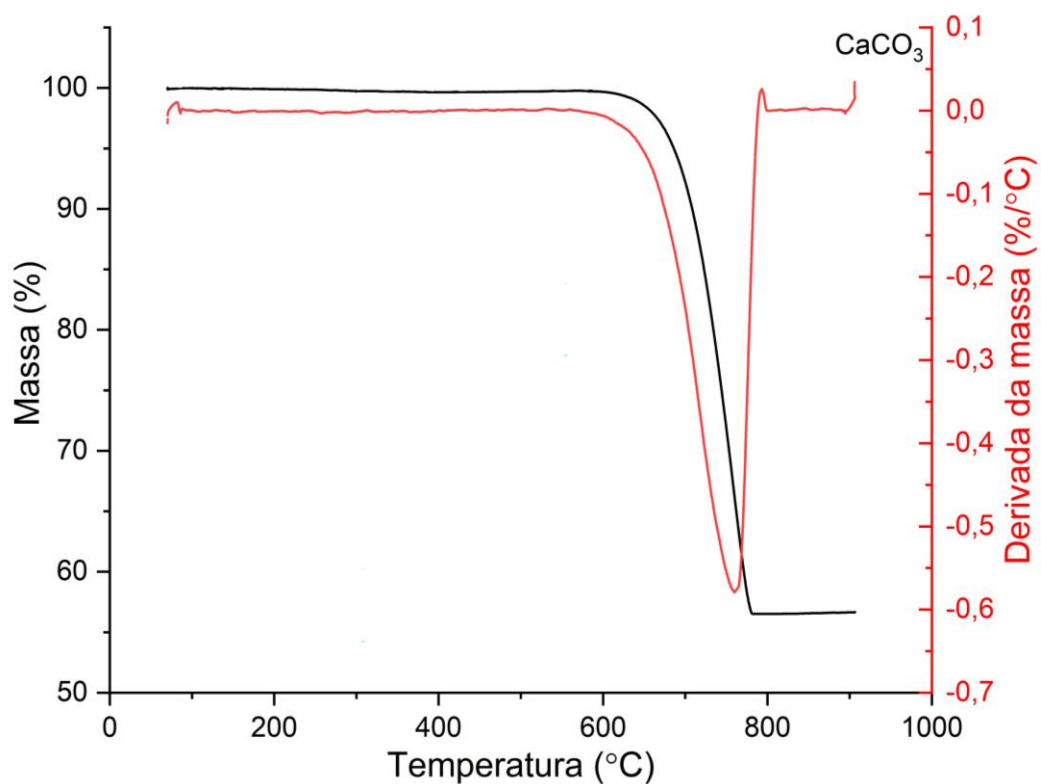
A análise da decomposição térmica dos precursores do CaO foi investigada pela análise termogravimétrica (TG) e pela sua derivada primeira (DTG) (Figura 17), e os dados de perda de massa estão na Tabela 7.

Figura 17: Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada primeira (DTG) dos Precursores do CaO (Continua).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17: Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada primeira (DTG) dos Precursores do CaO (Conclusão).



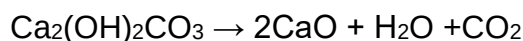
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7: Decomposição térmica (%) dos precursores do CaO.

Amostra	1° Evento (380 - 520°C)	2° Evento (380 - 520°C)	Perda Total de Massa
Ca(OH) ₂	19,1	6,3	25,4
CaCO ₃	-	43,3	43,3
PM	5,5	32,0	37,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

O processo de decomposição do hidróxido de cálcio é realizado em duas etapas entre 380 a 790°C com formato sigmoidal (KHACHANI et al., 2014). Sua decomposição se dá de acordo com a equação geral abaixo:



Essa perda de massa soma 25,4% de variação em relação a massa inicial da amostra. Na primeira etapa (380 - 520°C), perdeu-se 19,1% de massa correspondente a saída hidroxila da estrutura do material na forma de água:



Na segunda etapa (580 - 790°C) houve perda de massa de 6,3%, referente à descarbonatação do material:



O carbonato presente na amostra é proveniente da absorção de CO₂ presente na atmosfera (MIRGHIASI et al., 2014). A DTG possui formato

Já o CaCO₃ possui apenas uma região de decomposição entre 520 - 790°C, em formato sigmoidal, correspondendo a 43,3% da massa equivalente ao CO₃²⁻ presente em sua estrutura (CORREIA et al., 2014).

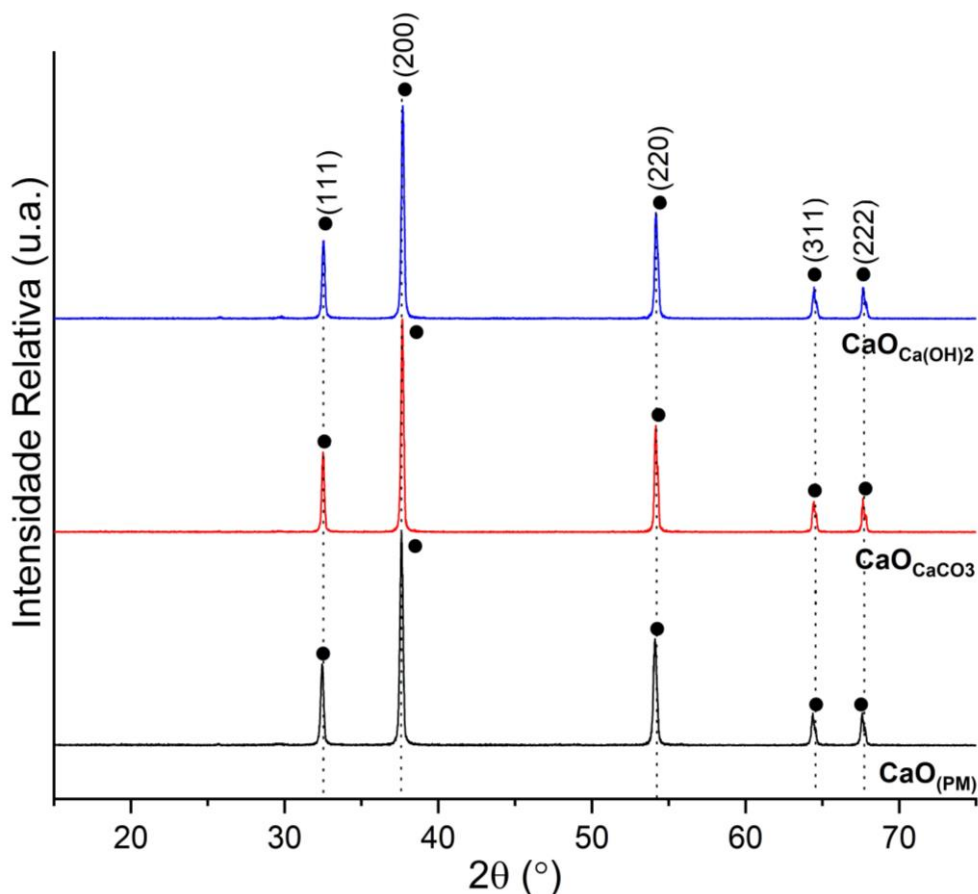
O precursor misto (PM), assim como o Ca(OH)₂, possui duas regiões de perda de massa, na primeira (380 - 520 °C) em que teve a saída de apenas 5,5%

enquanto a segunda (580 - 790 °C) houve a saída de 32%, entendendo-se que há uma concentração maior de CaCO_3 do que de Ca(OH)_2 na estrutura e é compatível com a intensidade do sinal do FTIR_ATR relativo aos grupos funcionais (Figura 16). Sua DTG possui como característica uma bifurcação na banda do CaCO_3 , diferenciando-o dos precursores puros. A saída de massa total deste material foi de 37,5% devido a uma menor formação de Ca(OH)_2 e CaCO_3 .

5.1.2 Caracterização dos CaO

A calcinação desses precursores foi realizada em mufla a 800 °C por 4 horas. Sendo assim, a Figura 18 traz os difratogramas de raios X dos óxidos obtidos.

Figura 18: Difratogramas de raios X do CaO proveniente do Ca(OH)_2 , CaCO_3 e do PM.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos difratogramas de raios X, os óxidos possuem picos de alta intensidade o que significa elevada cristalinidade e suas reflexões correspondem aos índices de Miller (111), (200), (220), (311) e (222) que são picos característicos do óxido de cálcio baseado na ficha catalográfica JCPDS 1-1160, além de serem compatíveis com a identificação de BAI et al., 2009 e HARSHA HEBBAR; MATH; YATISH, 2018.

O CaO possui arranjo no sistema cúbico e o tamanho dos cristalitos foram calculados com base no parâmetro D_{200} . Desta forma, a Tabela 8 contém os dados estruturais dos óxidos sintetizados.

Tabela 8: Tamanho do cristalito e área superficial específica do CaO proveniente do Ca(OH)_2 , CaCO_3 e do PM.

Amostra	Tamanho do Cristalito (Å)	Área Superficial Específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
$\text{CaO}_{(\text{Ca(OH)}_2)}$	491	12 ± 2
$\text{CaO}_{(\text{CaCO}_3)}$	524	12 ± 1
$\text{CaO}_{(\text{PM})}$	442	11 ± 2

Fonte: Elaborado pelo autor.

O óxido que possui como precursor em sua estrutura apenas carbonato tem o maior tamanho do cristalito (524 Å), seguido pelo $\text{CaO}_{(\text{Ca(OH)}_2)}$ (491 Å). A mistura desses dois precursores proporcionou diminuição considerável no tamanho do cristalito do óxido ($\text{CaO}_{(\text{PM})}$) (442 Å) correspondente. Contudo, quando comparado com valores da literatura (180 - 300 Å) foi obtido um material de cristalinidade superior (HARSHA HEBBAR; MATH; YATISH, 2018).

É conhecido que os materiais do tipo óxido de cálcio possuem superfície irregular e baixa área superficial (BANKOVIĆ–ILIĆ et al., 2017), como por exemplo para o CaO sintetizado HARSHA HEBBAR; MATH; YATISH (2018) encontraram a área de $2,77 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e para VUJICIC et al. (2009) a área encontrada foi de $4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Nos materiais deste trabalho a área superficial específica foi superior ($12 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) (Tabela 8), provavelmente é devido ao método de síntese usados no trabalho, e é semelhante a área superficiais de óxidos obtidos de calcário (Tabela 3).

A acidez foi determinada pelo método de adsorção de butilamina e quantificada em $\text{mmol}_{\text{butilamina}} \cdot \text{g}_{\text{amostra}}^{-1}$ e os sítios alcalinos foram quantificados pelo método dos indicadores de Hammett. Os resultados estão na Tabela 9 e os indicadores de Hammett estão representados por seu valor de $H_{\text{--}}$ obedecendo a seguinte ordem: Vermelho neutro ($6.8 < H_{\text{--}} < 8.0$), fenolftaleína ($8.0 < H_{\text{--}} < 10.0$) e o amarelo titan ($11.5 < H_{\text{--}} < 13.0$).

Tabela 9: Níveis de acidez e basicidade do CaO proveniente do Ca(OH)_2 , CaCO_3 e do PM.

Amostra	Acidez $\text{mmol}_{\text{butilamina}}$	Níveis de Basicidade (mmol)			Basicidade Total
		$6.8 < H_{\text{--}} < 8.0$	$8.0 < H_{\text{--}} < 10.0$	$11.5 < H_{\text{--}} < 13.0$	
$\text{CaO}_{(\text{Ca(OH)}_2)}$	*	2,0	1,7	0,4	4,1
$\text{CaO}_{(\text{CaCO}_3)}$	*	2,3	1,2	0,8	4,3
$\text{CaO}_{(\text{PM})}$	*	2,6	2,0	0,3	4,9

*Abaixo do limite de detecção.

Fonte: Elaborado pelo autor.

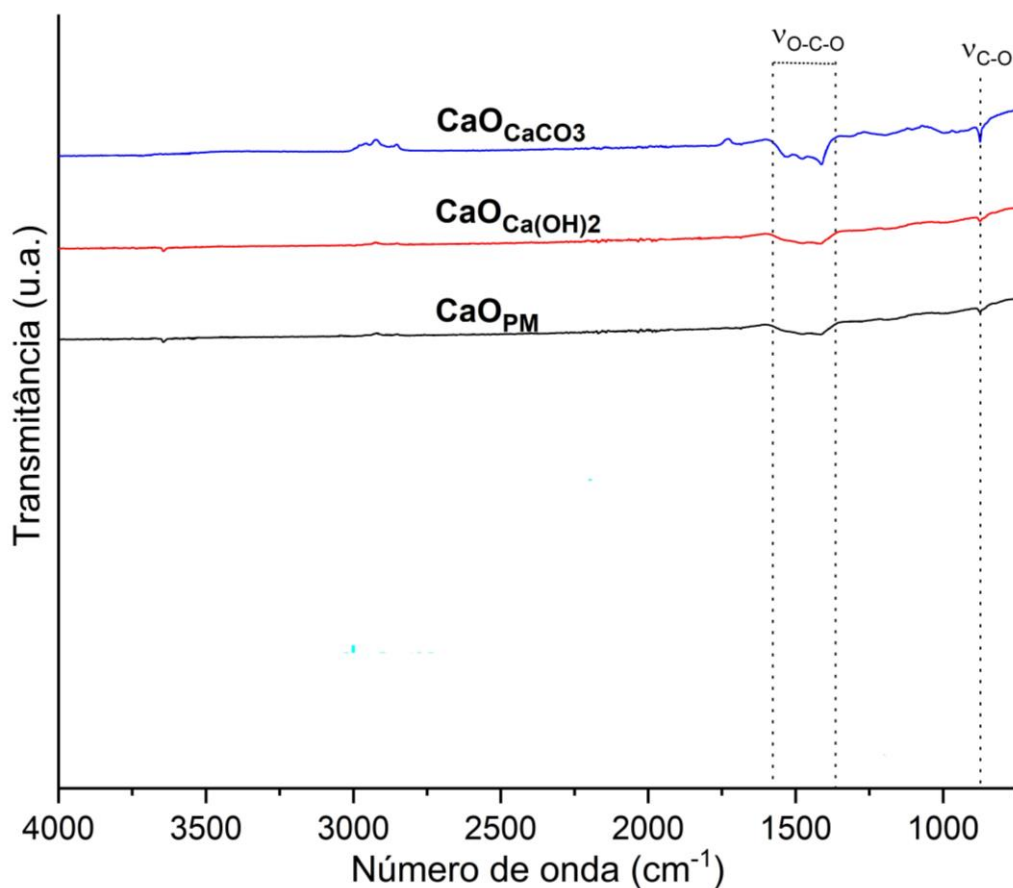
Os CaO sintetizados não possuem acidez evidente e têm como característica principal sua elevada basicidade. Este fato se dá ao íon Ca^{2+} que, segundo Lewis, possui baixa eletronegatividade e atua como sítio ácido muito fraco (opera como um auxiliar do O^{2-} nas reações) e o ânion conjugado O^{2-} exibe forte propriedade alcalina, o que explica a pequena acidez desses materiais (IIZUKA et al., 1971).

O CaO proveniente dos três diferentes precursores possui sítios alcalinos identificados com as três forças: fraca ($6.8 < H_{\text{--}} < 8.0$), média ($8.0 < H_{\text{--}} < 10.0$) e alta ($11.5 < H_{\text{--}} < 13.0$), o que denota forte propriedade alcalina. Esta basicidade elevada é superior a dados literários, que são de $1,95 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (LI et al., 2019). Esta elevação no caráter alcalino dos materiais pode ser devido ao método de síntese e a temperatura de calcinação destes precursores, que favoreceu o aumento da densidade eletrônica sobre os átomos de oxigênio da superfície do catalisador (ROCHAT et al., 2018).

O CaO(PM) possui o maior nível de basicidade total, com a sua concentração de sítios ativos sendo de força baixa a média, que pode ser causado pelo desarranjo na rede estrutural do óxido devido a mistura dos precursores durante sua síntese, o que era esperado. Este desarranjo pode ter elevado a vacância entre os metais e evidenciado mais sítios reativos (O^{2-}) na superfície do catalisador.

A Figura 19 traz a identificação dos grupos funcionais do CaO proveniente dos três diferentes precursores realizada pela técnica de espectroscopia de infravermelho.

Figura 19: Espectros na região do infravermelho para o CaO proveniente do $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ e do PM.



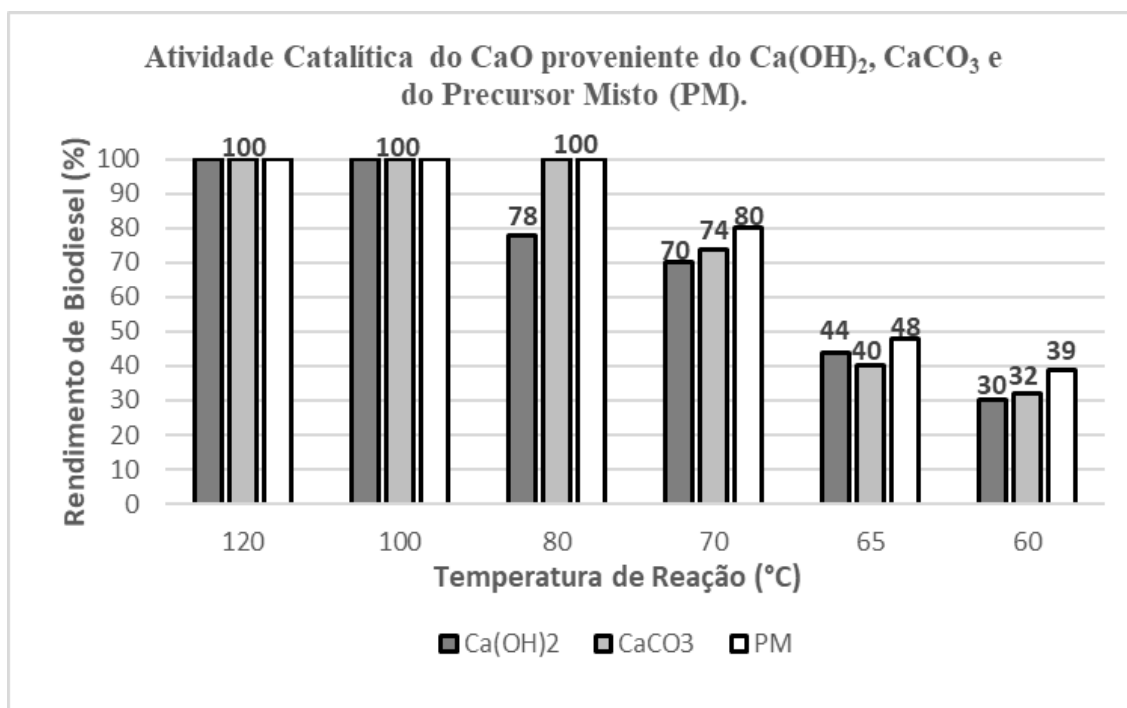
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tanto os espectros na região do infravermelho (Figura 19) quanto os difratogramas de raios x (Figura 18) do CaO proveniente de diferentes precursores possuem sinais que mostram a completa saída dos grupos funcionais CO_3^{2-} e OH^- com a calcinação do material, o que indica que a temperatura de 800 °C foi adequada para formação de apenas CaO. Os três espectros possuem um leve sinal próximo a 1500 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação de O-C-O devido a quimissorção das moléculas de carbonato da atmosfera pelos sítios ativos do catalisador (BANKOVIĆ–ILIĆ et al., 2017).

5.1.3 Avaliação Catalítica dos CaO

O teste do potencial catalítico do CaO proveniente do Ca(OH)_2 , CaCO_3 e do PM foi realizado através da síntese de biodiesel por meio da reação de transesterificação com variação da temperatura de reação. O biodiesel sintetizado foi quantificado por cromatografia gasosa, seus resultados estão expressos na Figura 20.

Figura 20: Atividade catalítica (%) do CaO proveniente do Ca(OH)_2 , CaCO_3 e do PM.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os testes catalíticos mostram que em temperaturas elevadas todos os óxidos obtiveram 100% de rendimento catalítico com exceção do $\text{CaO}_{(\text{Ca}(\text{OH})_2)}$, contudo abaixo de 70 °C houve decréscimo gradual do rendimento com estabilização entre 60 e 65 °C. O aumento da temperatura é proporcional ao aumento da atividade catalítica na reação de transesterificação que pode ser devido ao aumento da energia de ativação da reação (FEYZI; SHAHBAZI, 2017). A segunda causa do aumento de rendimento é que em maiores temperaturas ocorrem mais colisões entre o etanol e o triglicerídeo, que por consequência são produzidos uma maior quantidade de ésteres etílicos (RABIE et al., 2019).

A porcentagem de rendimento entre eles é próxima, todavia o $\text{CaO}_{(\text{PM})}$ obteve a melhor atividade catalítica. Nas análises estruturais dos óxidos o tamanho do cristalito é inferior aos materiais em que o precursor é puro e o PM possui uma banda mais intensa e defida próximo a 1500 cm^{-1} , referente a presença de CO_3^{2-} na amostra (Figura 16), semelhante a proporção de perda de massa (Tabela 7) entre o hidróxido e o carbonato. Desta forma, é possível se dizer que a mistura de dois bons precursores formou na superfície do catalisador elevada quantidade de sítios alcalinos (Tabela 9). A característica alcalina do calisador fez com que houvesse então um aumento na atividade catalítica da reação e consequente formação de ésteres etílicos (SEMWAL et al., 2011) (MARINKOVIĆ et al., 2016).

5.2 Avaliação da Dopagem do Precursor Misto por Diferentes Metais

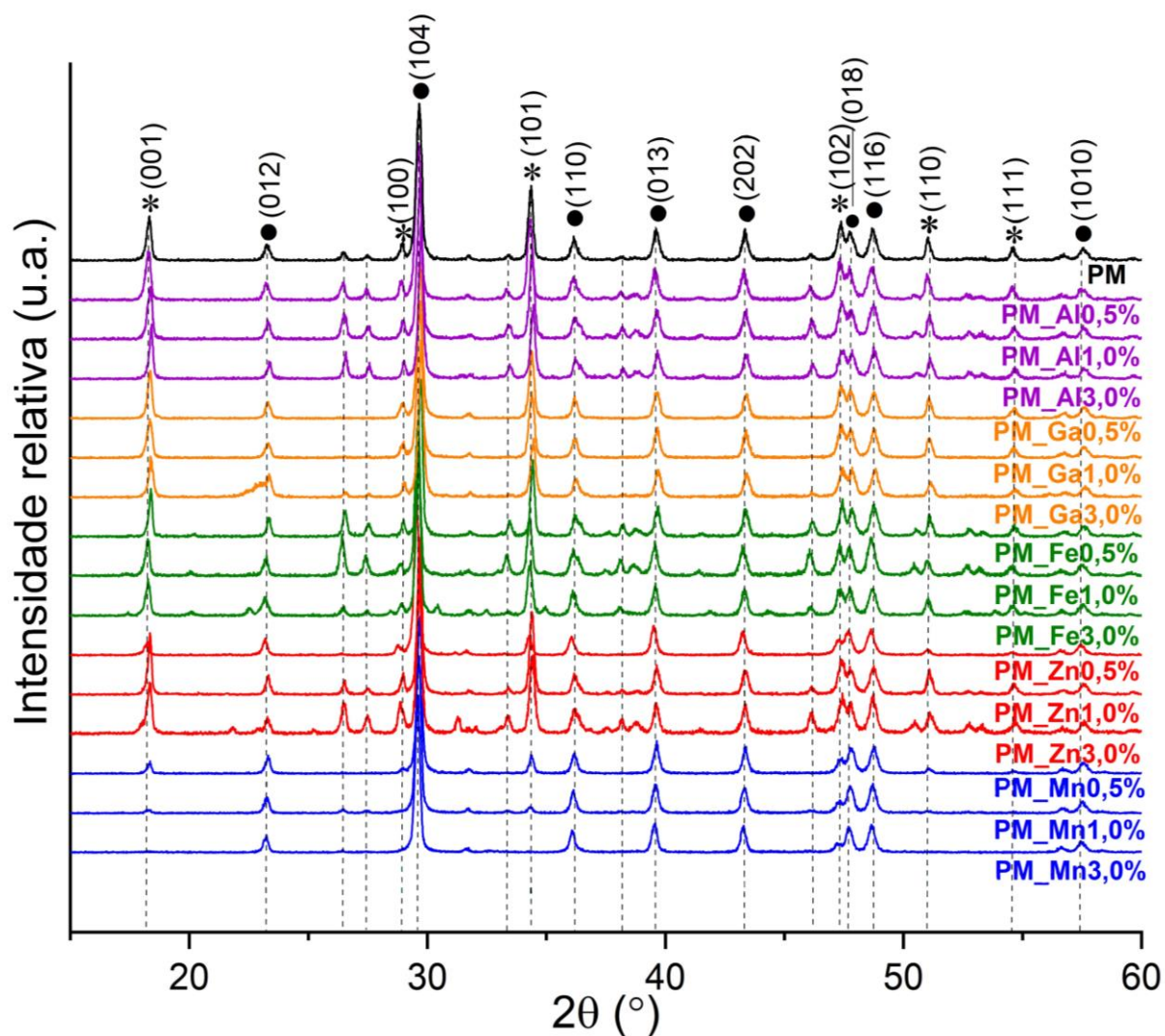
5.2.1 Caracterização do Precursor Misto Dopado com Diferentes Metais

As fases cristalinas dos PM modificados com diferentes metais foram identificadas por difração de raios X e os difratogramas obtidos estão na Figura 21 e 22, respectivamente.

Os difratogramas de raios X dos PM modificados exibem alta cristalinidade que é caracterizada por picos bem definidos e de alta intensidade. Todos possuem fases cristalográficas características da estrutura do CaCO_3 com valores de 2θ iguais a 23,14; 29,48; 36,03; 39,48; 43,22; 47,56; 48,56 e 57,47° equivalentes aos índices de Miller (012), (104), (110), (013), (202), (018), (116) e (1010) respectivamente (KONTOYANNIS; VAGENAS, 2000). Os PM modificados possuem as fases

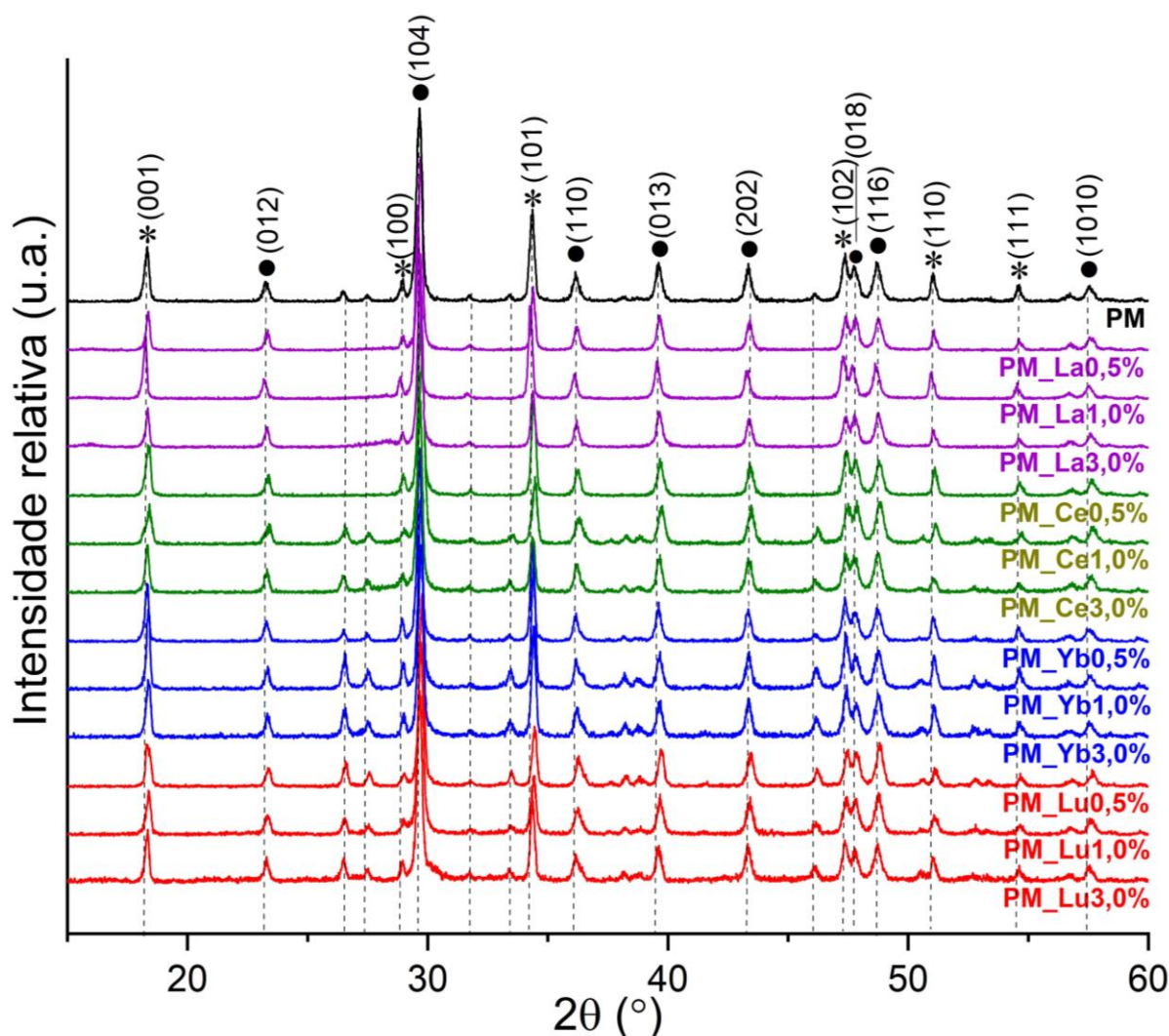
crystallographic typical of the structure of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with values of 2θ equal to 18,31; 28,92; 34,33; 47,31; 51,02 and 54,54° equivalent to the Miller indices (001), (100), (101), (102), (110) and (111), respectively (Figuras 21 e 22) (KESIC Z. et al, 2012).

Figura 21: Difractogramas de raios X do PM modificado com metais trivalentes (Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}) e metais divalentes (Mn^{2+} , Zn^{2+}).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22: Difratogramas de raios X do PM modificado com metais da série dos lantanídeos (La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} e Yb^{3+}).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os difratogramas dos PMs modificados com metais trivalentes, divalentes e metais terras raras não possuem formação de fase segregada, indicando que estes metais foram inseridos na estrutura do material. Esta inclusão era esperada já que a quantidade de íons adicionados foi muito pequena (0,5; 1,0 e 3,0%). Na maioria dos materiais modificados, foi identificada a diminuição do espaçamento basal ((104) para o CaCO_3 e o (101) para o Ca(OH)_2) e elevação da altura desses picos quando em comparação com o PM, o que demonstra o aumento da cristalinidade dos materiais modificados. Entretanto, no caso da modificação com Mn^{2+} à medida que se elevou a porcentagem do metal dopante os picos característicos do Ca(OH)_2 foram diminuindo até desaparecerem por completo. Este fato ocorre devido à alta

seletividade dos íons carbonato pelo manganês durante a precipitação, quando comparado aos íons hidróxido, formando desta forma apenas estruturas que contém íons carbonato (ZHANG; CHENG; PRANOLO, 2010) (Figura 22).

A Tabela 10 traz o tamanho do cristalito (parâmetro **D**) para o PM modificado com metais trivalentes (Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}), metais divalentes (Mn^{2+} , Zn^{2+}) e metais da série dos lantanídeos (La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} e Yb^{3+}).

O tamanho do cristalito foi determinado pela equação de Scherrer, para o cálculo da fase de CaCO_3 foi utilizado os dados correspondentes ao plano (104) e para a fase de Ca(OH)_2 os dados referentes ao plano (011).

A cristalinidade de um material depende da morfologia, tamanho e partícula dos grãos, e de como foi o preparo e análise do mesmo. Sendo assim, pode-se dizer que a cristalinidade está ligada diretamente a intensidade do pico. Segundo a Tabela 10, os materiais têm o tamanho de cristalito correspondente a fase do hidróxido (412) maior que a referência (PM) com exceção dos materiais dopados com Al^{3+} e Ga^{3+} , que pode ser devido ao tamanho do raio iônico dos metais que correspondem quase a metade do Ca^{2+} (Tabela 4), e o tamanho do cristalito da fase do carbonato maior que a referência (PM) (326). O aumento da porcentagem de dopagem do metal nos materiais diminuiu tanto a intensidade dos picos quanto o tamanho do cristalito de todos os materiais sintetizados, que pode ser devido à pouca capacidade de inserção de outros metais na rede do CaO .

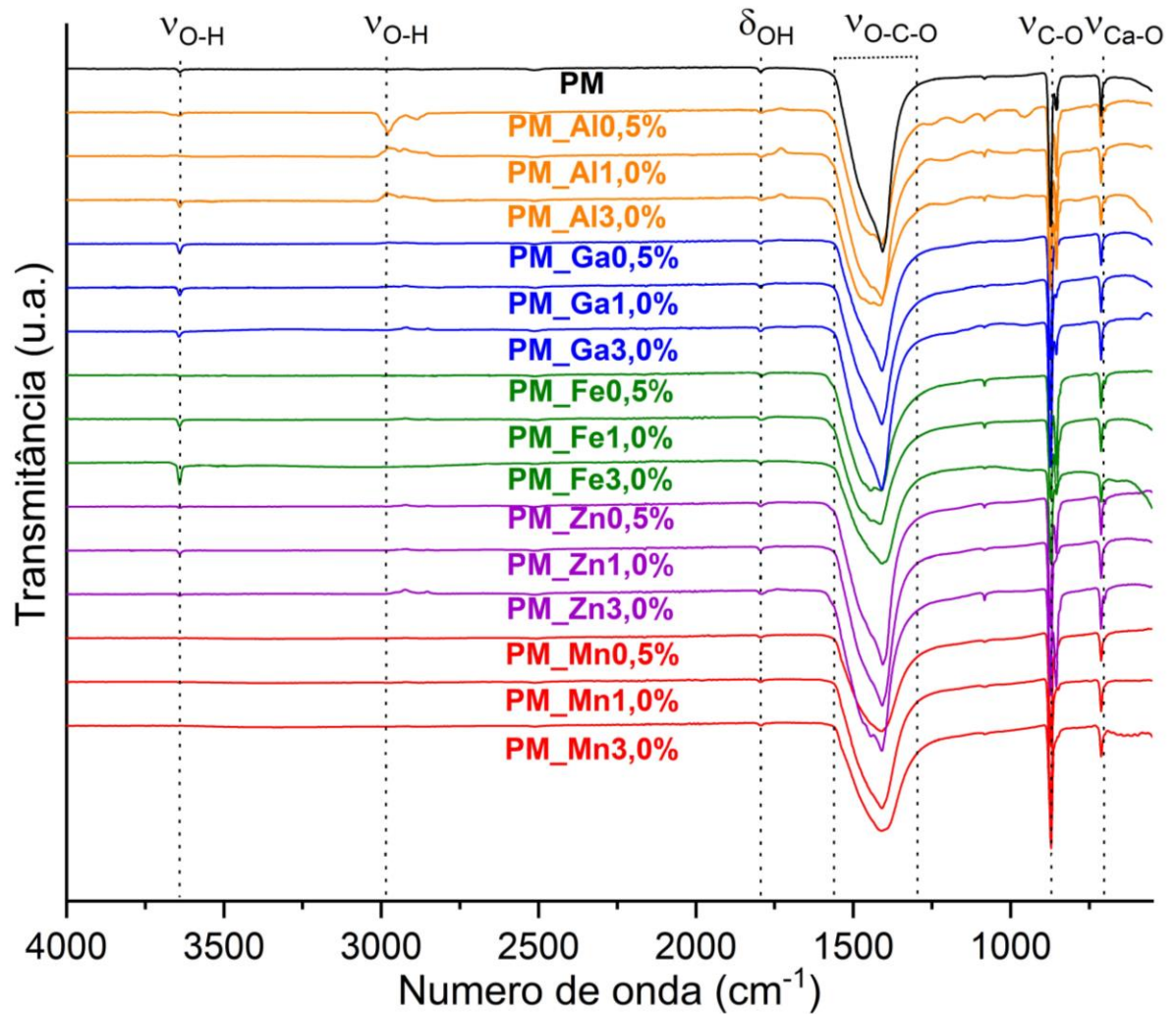
Tabela 10: Tamanho do cristalito dos PMs modificados com diferentes metais.

Amostra	Tamanho do Cristalito (Å)	
	D ₀₁₁ (Ca(OH) ₂)	D ₁₀₄ (CaCO ₃)
PM	412	326
PM_Al0,5%	409	418
PM_Al1,0%	372	343
PM_Al3,0%	366	330
PM_Ga0,5%	513	391
PM_Ga1,0%	428	351
PM_Ga3,0%	378	353
PM_Fe0,5%	396	429
PM_Fe1,0%	362	416
PM_Fe3,0%	342	377
PM_Mn0,5%	465	390
PM_Mn1,0%	404	380
PM_Mn3,0%	-	366
PM_Zn0,5%	420	408
PM_Zn1,0%	373	368
PM_Zn3,0%	331	350
PM_La0,5%	544	437
PM_La1,0%	540	432
PM_La3,0%	536	422
PM_Lu0,5%	455	396
PM_Lu1,0%	420	391
PM_Lu3,0%	373	365
PM_Ce0,5%	450	374
PM_Ce1,0%	424	364
PM_Ce3,0%	351	319
PM_Yb0,5%	559	392
PM_Yb1,0%	511	393
PM_Yb3,0%	467	366

Fonte: Elaborado pelo autor.

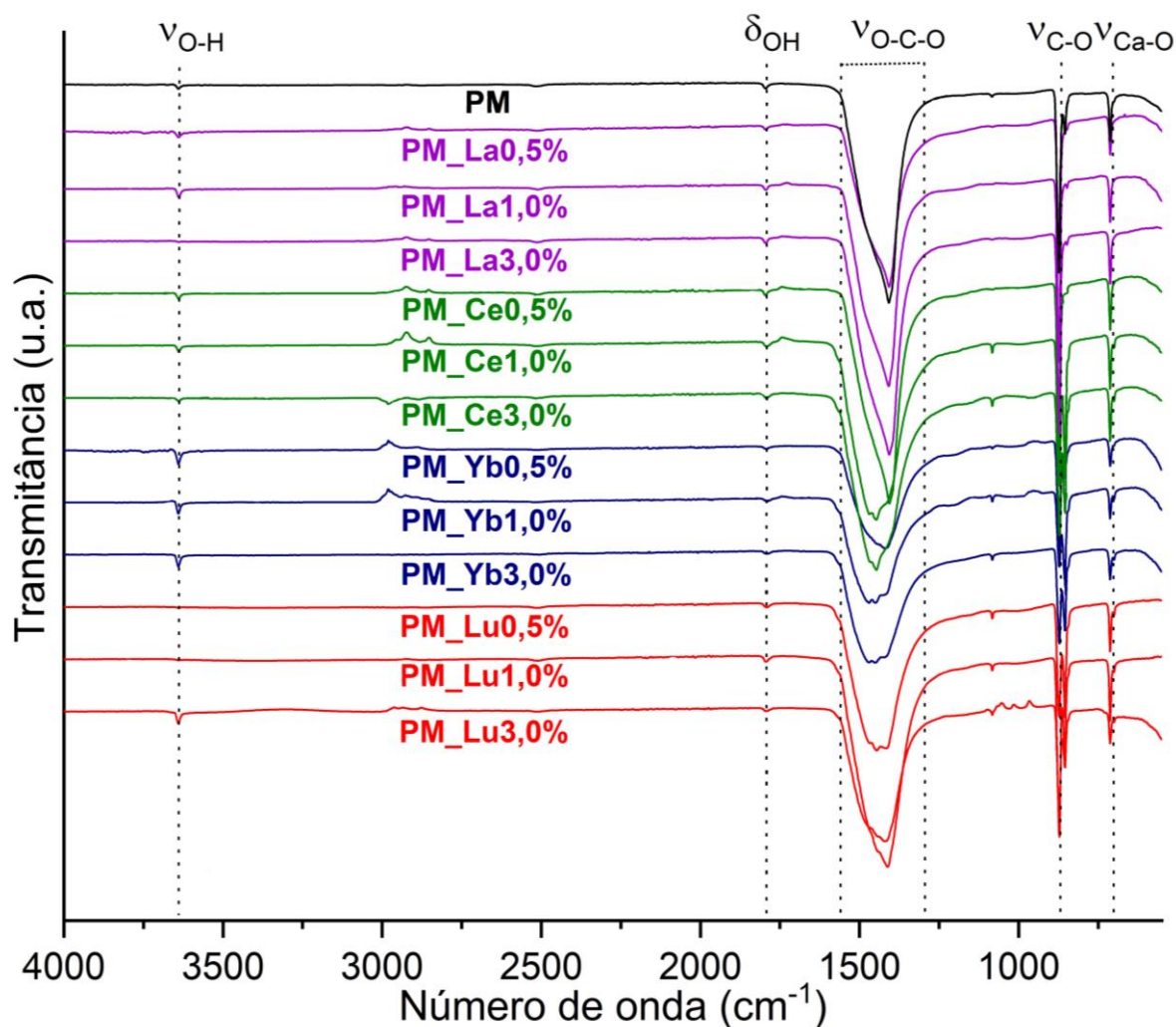
A identificação dos grupos funcionais dos PMs modificados com metais trivalentes e metais divalentes foi realizada pela técnica de espectroscopia de infravermelho, e os espectros obtidos estão nas Figura 23 e 24.

Figura 23: Espectros na região do infravermelho para PMs modificados com metais trivalentes (Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}) e metais divalentes (Mn^{2+} e o Zn^{2+}).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 24: Espectros na região do infravermelho para os PMs modificados com metais da série dos lantanídeos (La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} e Yb^{3+}).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os materiais modificados com os diferentes metais possuem as bandas características presentes no PM. Com a inserção do metal modificante na estrutura do PM foi observada a diminuição das bandas em 3645 cm^{-1} atribuída ao estiramento da vibração das ligações O-H, correspondente ao grupamento hidroxila da estrutura lamelar do material (BLESÁ; MIRANDA; MOLINER, 2003). Já para PM dopado com Mn^{2+} (Figura 20) não houve formação dessa banda, assim como no DRX (Figura 22) ocorreu o desaparecimento do pico correspondente ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$, desta forma não houve a formação da fase de hidróxido no material dopado com 3,0%.

Todos PM dopados possuem banda em 1600 cm^{-1} referente a deformação da água adsorvida pela superfície do composto, banda de absorção próxima a 1500 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação O-C-O e banda em 873 cm^{-1} referente ao estiramento vibracional da ligação C-O referente a materiais que tenham carbonato em sua composição (REIG; ADELANTADO; MOYA MORENO, 2002). Nos materiais dopados com Fe^{3+} , Mn^{2+} , Lu^{3+} e Yb^{3+} intensidade dessas bandas diminuiu. E por fim, banda próxima a 700 cm^{-1} corresponde ao estiramento vibracional da ligação entre o metal e o oxigênio (Ca-O) (MIRGHIASI et al., 2014).

Assim como esperado a banda referente a hidroxila estrutural é muito pequena, enquanto as bandas referentes ao carbonato são mais intensas e bem definidas, semelhantes ao PM. A intensidade e definição das bandas diminui com o aumento da concentração de metal dopante, o que pode explicar a queda na cristalinidade do material (Tabela 10) e é semelhante aos dados apresentados pelos espectros na região do infravermelho.

A análise da decomposição térmica dos PMs modificados com metais trivalentes (Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}), metais divalentes (Mn^{2+} , Zn^{2+}) e metais da série dos lantanídeos (La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} e Yb^{3+}) foi investigada pela análise termogravimétrica (TG) e pela sua derivada primeira (DTG). Os dados de perda de massa estão na Tabela 11.

Os termogramas dos materiais modificados possuem pouca variação no perfil de decomposição térmica, desta forma os gráficos (Apêndice A) mostraram comportamento semelhante ao PM, apenas com variação na intensidade das bandas de DTG.

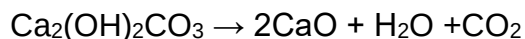
Tabela 11: Decomposição térmica (%)* dos PMs com diferentes metais.

Amostra	1º Evento (380 - 520°C)	Variação (1º Evento)	2º Evento (380 - 520°C)	Variação (2º Evento)	Perda Total de Massa
PM	5,5	-	32,0	-	37,5
PM_Al0,5%	1,2	-4,3	38,9	6,9	40,1
PM_Al1,0%	1,2	-4,3	39,4	7,4	40,6
PM_Al3,0%	0,9	-4,6	39,3	7,3	40,2
PM_Ga0,5%	7,0	1,5	29,8	-2,2	36,8
PM_Ga1,0%	6,1	0,6	30,8	-1,2	36,9
PM_Ga3,0%	5,9	0,4	30,9	-1,1	36,8
PM_Fe0,5%	3,6	-1,9	35,9	3,9	39,5
PM_Fe1,0%	2,9	-2,6	36,0	4,0	38,9
PM_Fe3,0%	4,6	-0,9	29,2	-2,8	33,8
PM_La0,5%	3,5	-2,0	36,6	4,6	40,1
PM_La1,0%	5,8	0,3	31,2	-0,8	37,0
PM_La3,0%	1,2	-4,3	37,9	5,9	39,1
PM_Lu0,5%	3,1	-2,4	36,5	4,5	39,6
PM_Lu1,0%	3,1	-2,4	35,5	3,5	38,6
PM_Lu3,0%	3,3	-2,2	30,6	-1,4	33,9
PM_Ce0,5%	4,0	-1,5	35,0	3,0	39,0
PM_Ce1,0%	2,7	-2,8	37,8	5,8	40,5
PM_Ce3,0%	2,5	-3,0	36,6	4,6	39,1
PM_Yb0,5%	3,9	-1,6	34,9	2,9	38,8
PM_Yb1,0%	4,1	-1,4	33,5	1,5	37,6
PM_Yb3,0%	1,4	-4,1	38,5	6,5	39,6
PM_Mn0,5%	1,1	-4,4	39,5	7,5	40,6
PM_Mn1,0%	1,0	-4,5	38,6	6,6	40,4
PM_Mn3,0%	1,0	-4,5	37,5	5,5	38,5
PM_Zn0,5%	4,5	-1,0	33,9	1,9	38,4
PM_Zn1,0%	2,2	-3,3	37,7	5,7	39,9
PM_Zn3,0%	2,2	-3,3	36,1	4,4	38,3

* eventos de degradação térmica.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Todos os perfis possuem duas regiões de decomposição ao longo do intervalo de 380 a 790°C, de acordo com a equação geral abaixo:



A primeira etapa (380 - 520°C) correspondente a saída hidroxila da estrutura do material na forma de água:



A segunda etapa (580 - 790°C) é referente à saída do carbonato da estrutura na forma de CO₂, levando ao colapso da camada e consequente formação dos óxidos mistos:

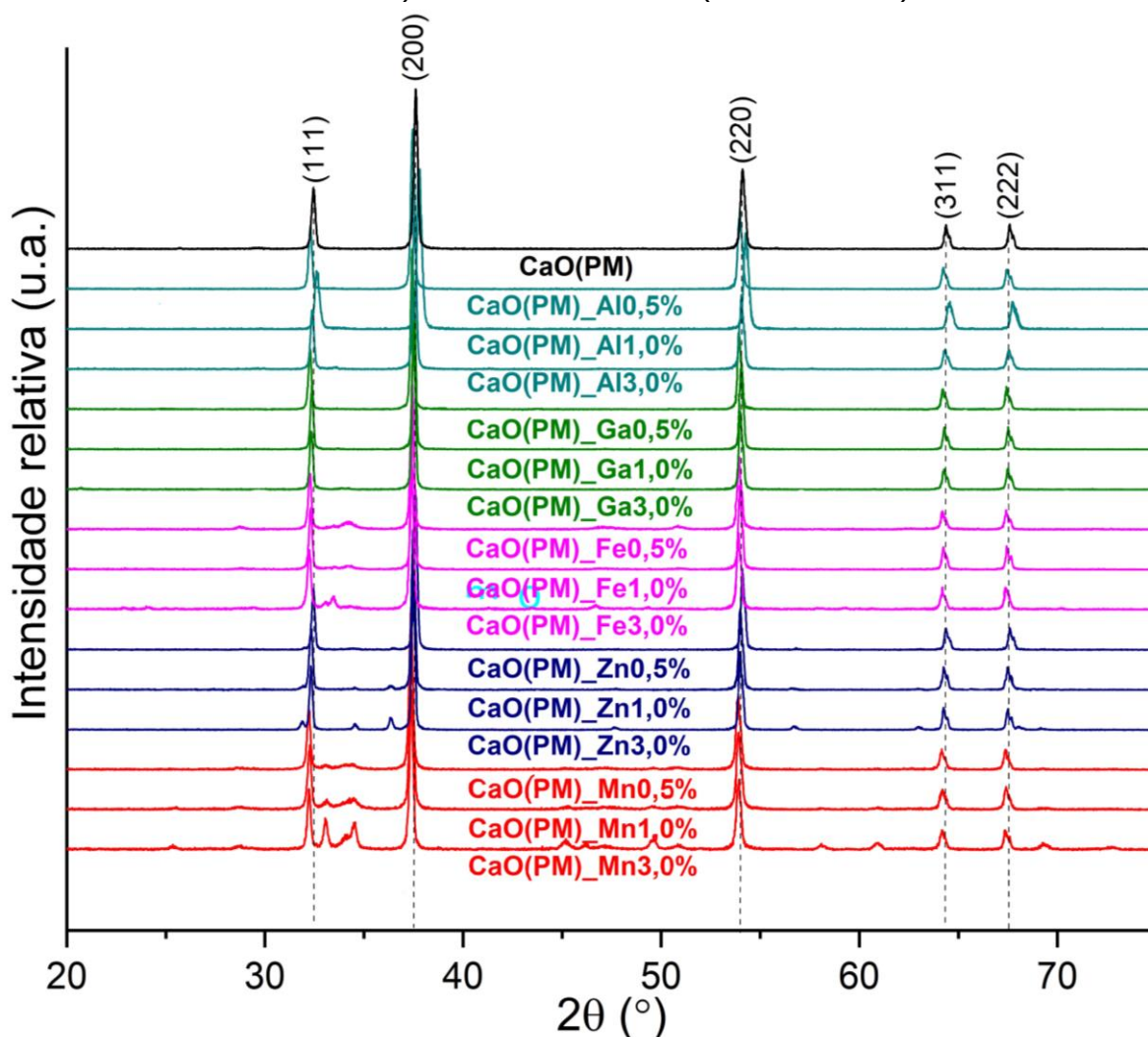


Os materiais dopados com Fe³⁺ e Zn²⁺ tiveram uma leve perda de massa próximo a 150 °C relativo à saída de água adsorvida na superfície do catalisador. A maioria dos materiais tiveram perda de massa total semelhante ou maior que do precursor misto (PM) (37,5%), sendo que a série dopada com Ga³⁺ foi quem apresentou o perfil de degradação térmica semelhante ao material de referência (PM). Em quase todos precursores modificados, quando a porcentagem de dopagem do metal foi elevada (com exceção do Ga) houve diminuição da porcentagem de perda de massa na região da OH⁻, podendo-se dizer então, que houve menor formação da fase da hidroxila na síntese destes materiais. Os precursores modificados tiveram maior formação da fase de carbonato quando comparado com o PM, com exceção de casos pontuais como PM_Fe3,0%; PM_Lu3,0% e dos materiais dopados com Ga.

5.2.2 Caracterização do CaO Dopado com Diferentes Metais

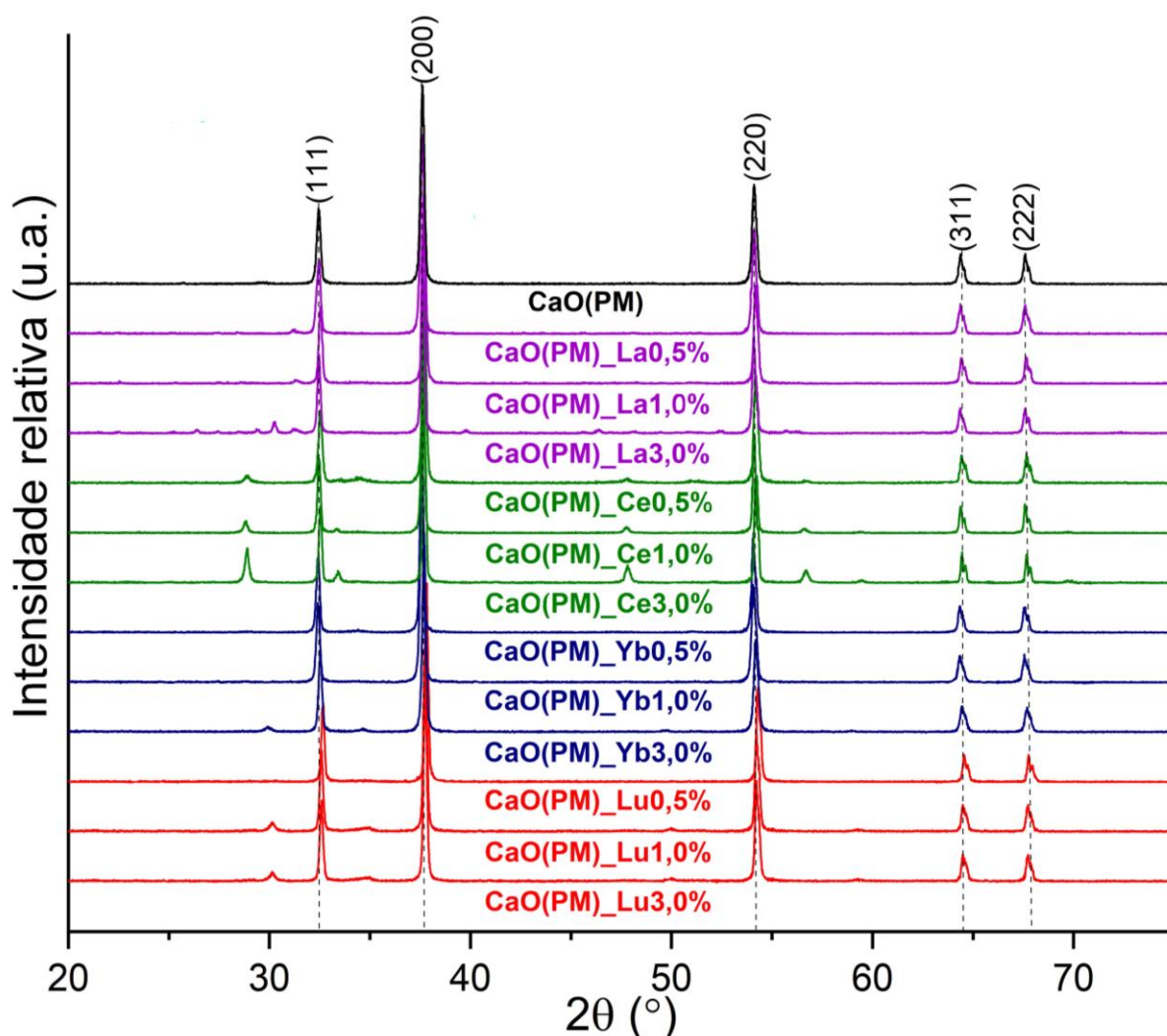
A calcinação dos precursores sintetizados dá origem a óxidos com potencial catalítico que podem ser usados para a síntese de biodiesel. Dentro deste contexto, os PMs modificados foram calcinados a 800 °C por 4 horas e as fases cristalinas do CaO modificado com metais trivalentes (Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}) e metais divalentes (Mn^{2+} , Zn^{2+}) e metais da série dos lantanídeos (La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} e Yb^{3+}) foram identificadas por difração de raios X e os difratogramas obtidos estão na Figura 25 e 26, respectivamente.

Figura 25: Difratogramas de raios X do CaO dopado com metais trivalentes (Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}) e metais divalentes (Mn^{2+} e Zn^{2+}).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26: Difratogramas de raios X do CaO dopado com metais da série dos lantanídeos (La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} e Yb^{3+}).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os difratogramas do CaO dopado com diferentes metais (Figuras 25 e 26), exibem alta cristalinidade caracterizada por picos bem definidos e de alta intensidade. Todos possuem os picos característicos do CaO em valores de 2θ iguais a 32,45; 37,61; 54,10; 64,38 e 67,60° equivalentes aos índices de Miller (111), (200), (220), (311) e (222) respectivamente, típicos na estrutura do óxido de cálcio (Figuras 27 e 28) (KONTOYANNIS; VAGENAS, 2000).

Os materiais modificados com Ce^{3+} e Mn^{2+} formaram fase segregada após a ativação térmica e sua identificação consta na ficha cristalográfica JCPDS 1-800 para a fase para o óxido de cério (CeO), (SURESH et al., 2014) e na ficha

catalográfica JCPDS 89-4538 para o óxido de manganês e cálcio (Ca_2MnO_4) (CHIAOUI et al., 2011). Em concentrações muito baixas o cério promove o desarranjo na rede do material sem formar fase segregada ($\text{CaO}(\text{PM})_{\text{Ce}0,5\%}$), contudo quando a concentração do metal foi dobrada formou-se a fase secundária de CeO. Esta segregação se dá por duas razões: a primeira é devido ao raio iônico do Ce^{3+} (0,118) ser superior ao do Ca^{2+} que após a calcinação este metal não compõe a rede do óxido, e a segunda é devido a oxidação do Ce^{2+} a Ce^{4+} após a calcinação (KASPAR; FORNASIERO; GRAZIANI, 1999). Nos difratogramas da maioria dos metais dopados a 3,0% foi identificado o início da formação de picos de fase segregada, entretanto muito pequenos, não comprometendo a cristalinidade do material.

O tamanho do cristalito do CaO modificado por diferentes metais foi determinado pela equação de Scherrer, para o cálculo foi utilizado os dados correspondentes ao plano (200). A Tabela 12 traz as informações sobre o tamanho do cristalito (parâmetro **D**), a área superficial específica (BET).

Assim como esperado a inserção dos metais na estrutura do óxido diminuiu o tamanho do cristalito (**D**) desses materiais e o valor de I_{200} em todos os compostos, devido ao colapso na estrutura com a saída da hidroxila e do carbonato após a calcinação. O aumento da dopagem de metais também diminuiu o tamanho do cristalito e aumentou o espaçamento basal (picos menos intensos) dos catalisadores formados.

A inserção dos metais na rede do óxido contribuiu para o aumento da área superficial dos catalisadores. A maior área superficial foi a do óxido modificado com La a 0,5%, enquanto a menor corresponde a dopagem do Yb^{3+} a 3,0%. De uma forma geral, todos os metais dopantes contribuíram para aumentar a área superficial o que pode resultar também no aumento da quantidade de sítios ativos na superfície do catalisador e, conseqüentemente, contribui com o aumento do rendimento da reação de biodiesel. Quando comparado com dados de área superficial específica da literatura ($4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) (VUJICIC et al., 2009), foram obtidos óxidos mistos do tipo CaO com área superficial específica muito superior ($22 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

Tabela 12: Tamanho do cristalito e área superficial específica dos CaO modificados com diferentes metais.

Material	Tamanho do Cristalito (Å) (D_{200})	Área Superficial Específica ($m^2.g^{-1}$)
CaO(PM)	442	12 ± 2
CaO(PM)_Al0,5%	487	16 ± 3
CaO(PM)_Al1,0%	488	17 ± 3
CaO(PM)_Al3,0%	344	15 ± 3
CaO(PM)_Ga0,5%	600	16 ± 3
CaO(PM)_Ga1,0%	539	18 ± 3
CaO(PM)_Ga3,0%	536	15 ± 2
CaO(PM)_Fe0,5%	542	14 ± 3
CaO(PM)_Fe1,0%	525	18 ± 1
CaO(PM)_Fe3,0%	500	17 ± 1
CaO(PM)_Mn0,5%	469	17 ± 2
CaO(PM)_Mn1,0%	469	17 ± 2
CaO(PM)_Mn3,0%	409	16 ± 2
CaO(PM)_Zn0,5%	598	18 ± 3
CaO(PM)_Zn1,0%	541	16 ± 3
CaO(PM)_Zn3,0%	485	14 ± 2
CaO(PM)_La0,5%	589	22 ± 1
CaO(PM)_La1,0%	540	15 ± 1
CaO(PM)_La3,0%	442	13 ± 2
CaO(PM)_Lu0,5%	602	17 ± 2
CaO(PM)_Lu1,0%	537	13 ± 1
CaO(PM)_Lu3,0%	511	14 ± 1
CaO(PM)_Ce0,5%	656	18 ± 1
CaO(PM)_Ce1,0%	603	15 ± 3
CaO(PM)_Ce3,0%	442	14 ± 2
CaO(PM)_Yb0,5%	514	18 ± 1
CaO(PM)_Yb1,0%	500	19 ± 2
CaO(PM)_Yb3,0%	477	11 ± 3

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 13 traz os níveis de acidez e basicidade dos CaO modificados com diferentes metais. Os sítios alcalinos foram quantificados pelo método dos indicadores de Hammett e os resultados são representados por seu valor de H_+ obedecendo a seguinte ordem: Vermelho neutro ($6.8 < H_+ < 8.0$), fenolftaleína ($8.0 < H_+ < 10.0$) e o amarelo titã ($11.5 < H_+ < 13.0$).

Os óxidos do tipo CaO possuem como característica principal sua elevada basicidade, sendo assim o íon Ca^{2+} atua como sítio ácido muito fraco, enquanto ânion conjugado O^{2-} exibe forte propriedade alcalina (IIZUKA et al., 1971). Quando dopado por metais da série dos lantanídeos os catalisadores apresentaram um aumento considerável destes sítios catalíticos que pode ter sido causado tanto pela valência quanto pelo tamanho desses íons, visto que o raio iônico desses metais é igual ou superior ao do Ca^{2+} (0,100 nm) (Tabela 4), que pode deixar os cátions em evidência na superfície do catalisador. A dopagem com Yb^{3+} gerou a maior quantidade de sítios ácidos devido aos seus prótons disponíveis para doação (SANI; DAUD; ABDUL AZIZ, 2014). Já para os materiais dopados com os demais metais, que possuem aproximadamente a metade do raio iônico do Ca^{2+} , não foi detectada a formação de sítios ácidos. Contudo, as modificações na rede estrutural desses óxidos realizadas com metais que possuem raio íon inferior ao Ca^{2+} (Tabela 4), no caso Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} , atuaram de forma a diminuir o caráter alcalino do CaO, isto ocorre devido a oclusão de sítios básicos de força média e alta ($8.0 < H_+ < 13.0$).

Tabela 13: Níveis de basicidade e acidez dos CaO modificados.

Material	Acidez (mmol _{butilamina})	Níveis de Basicidade (mmol.g _{amostra} ⁻¹)			Basicidade Total
		6.8<H_<8.0	8.0<H_<10.0	11.5<H_<13.0	
CaO (PM)	0,0	2,6	2,0	0,3	4,9
CaO(PM)_Al0,5%	*	1,6	0,7	0,6	2,9
CaO(PM)_Al1,0%	*	0,3	*	*	0,3
CaO(PM)_Al3,0%	*	0,3	*	*	0,3
CaO(PM)_Ga0,5%	*	1,5	*	*	1,5
CaO(PM)_Ga1,0%	*	0,9	*	*	0,9
CaO(PM)_Ga3,0%	*	0,7	*	*	0,7
CaO(PM)_Fe0,5%	*	0,3	*	*	0,3
CaO(PM)_Fe1,0%	*	0,2	*	*	0,2
CaO(PM)_Fe3,0%	*	0,1	*	*	0,1
CaO(PM)_Mn0,5%	*	0,2	*	*	0,2
CaO(PM)_Mn1,0%	*	0,2	*	*	0,2
CaO(PM)_Mn3,0%	*	0,1	*	*	0,1
CaO(PM)_Zn0,5%	*	1,0	*	*	1,0
CaO(PM)_Zn1,0%	*	0,3	*	*	0,3
CaO(PM)_Zn3,0%	*	0,3	*	*	0,3
CaO(PM)_La0,5%	0,3	7,0	3,7	0,9	11,6
CaO(PM)_La1,0%	0,3	4,5	3,1	0,8	8,4
CaO(PM)_La3,0%	0,4	3,5	2,6	0,3	6,4
CaO(PM)_Lu0,5%	0,0	1,6	1,0	*	2,6
CaO(PM)_Lu1,0%	0,1	1,0	0,9	*	1,9
CaO(PM)_Lu3,0%	0,1	0,9	0,1	*	1,0
CaO(PM)_Ce0,5%	0,2	9,5	4,0	0,3	13,8
CaO(PM)_Ce1,0%	0,2	7,5	3,0	0,3	10,8
CaO(PM)_Ce3,0%	0,2	4,0	2,0	0,1	6,1
CaO(PM)_Yb0,5%	0,7	3,9	2,0	0,3	6,2
CaO(PM)_Yb1,0%	0,7	7,3	4,5	0,5	12,3
CaO(PM)_Yb3,0%	0,7	4,9	2,4	0,4	7,7

*Abaixo do limite de detecção.

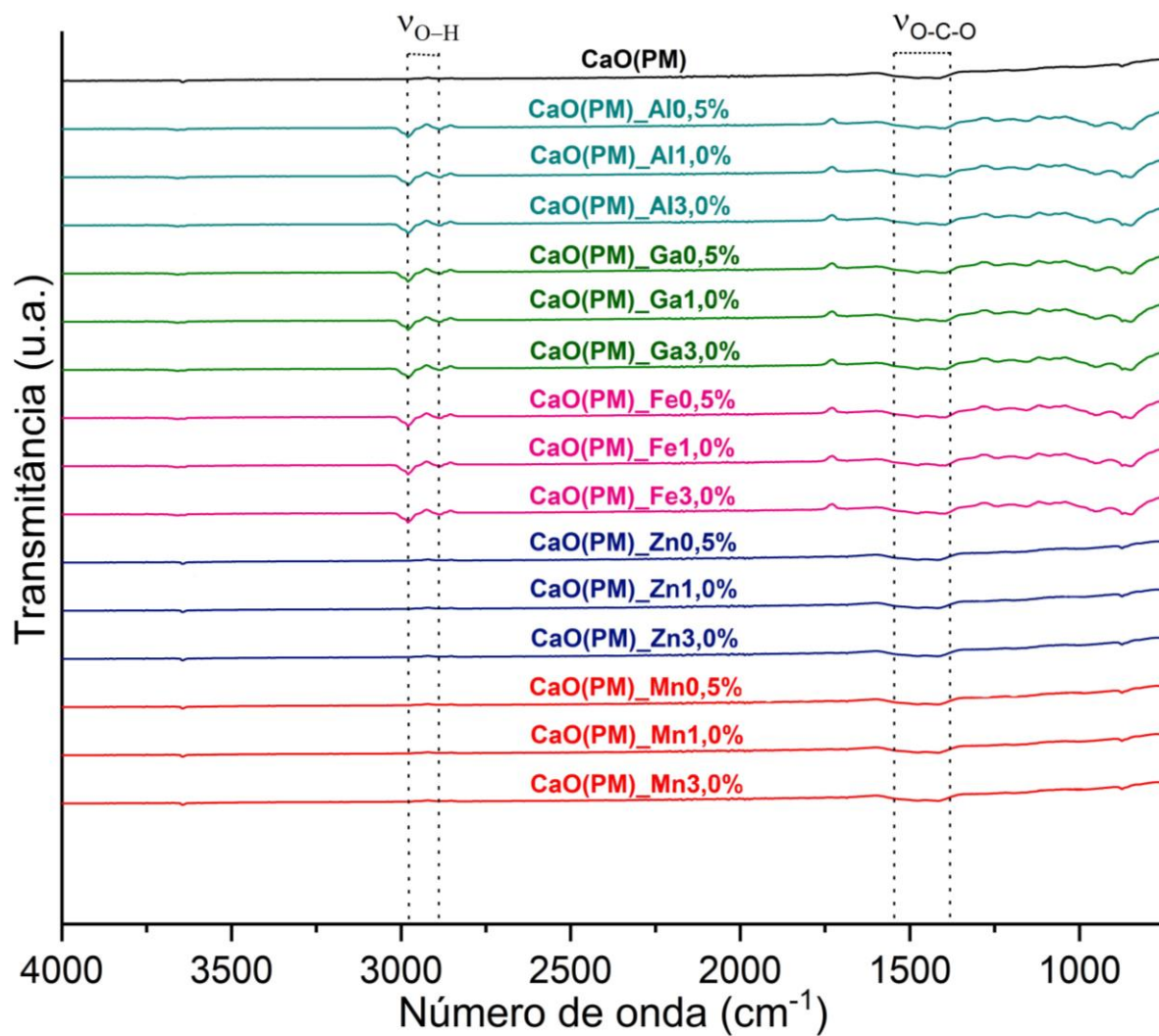
Fonte: Elaborado pelo autor.

A dopagem com metais da série dos lantanídeos gerou nos catalisadores um aumento considerável destes sítios ativos. A primeira razão pode ser pela valência (+3) e pelo tamanho desses cátions, visto que o raio iônico desses metais é igual ou superior ao do Ca^{2+} (0,100 nm) (Tabela 4), se quanto maior o raio do íon trivalente, menor será sua interação com o íon OH^- e consequentemente maior será a basicidade dos hidróxidos. Este fato pode deixar os sítios alcalinos de força média e alta ($8,0 < \text{H}_+ < 13,0$) em evidência na superfície do catalisador. O segundo motivo para o aumento na alcalinidade pode ser devido a característica básica dos metais lantanídicos frente demais metais dopantes (ABRÃO, 1994). Entretanto, o aumento na dopagem desses metais na estrutura do CaO causou a diminuição na alcalinidade diferente do que esperado.

Os grupos funcionais dos CaO modificados com diferentes metais foram identificados por espectroscopia de infravermelho, e os gráficos obtidos estão nas Figuras 29 e 30.

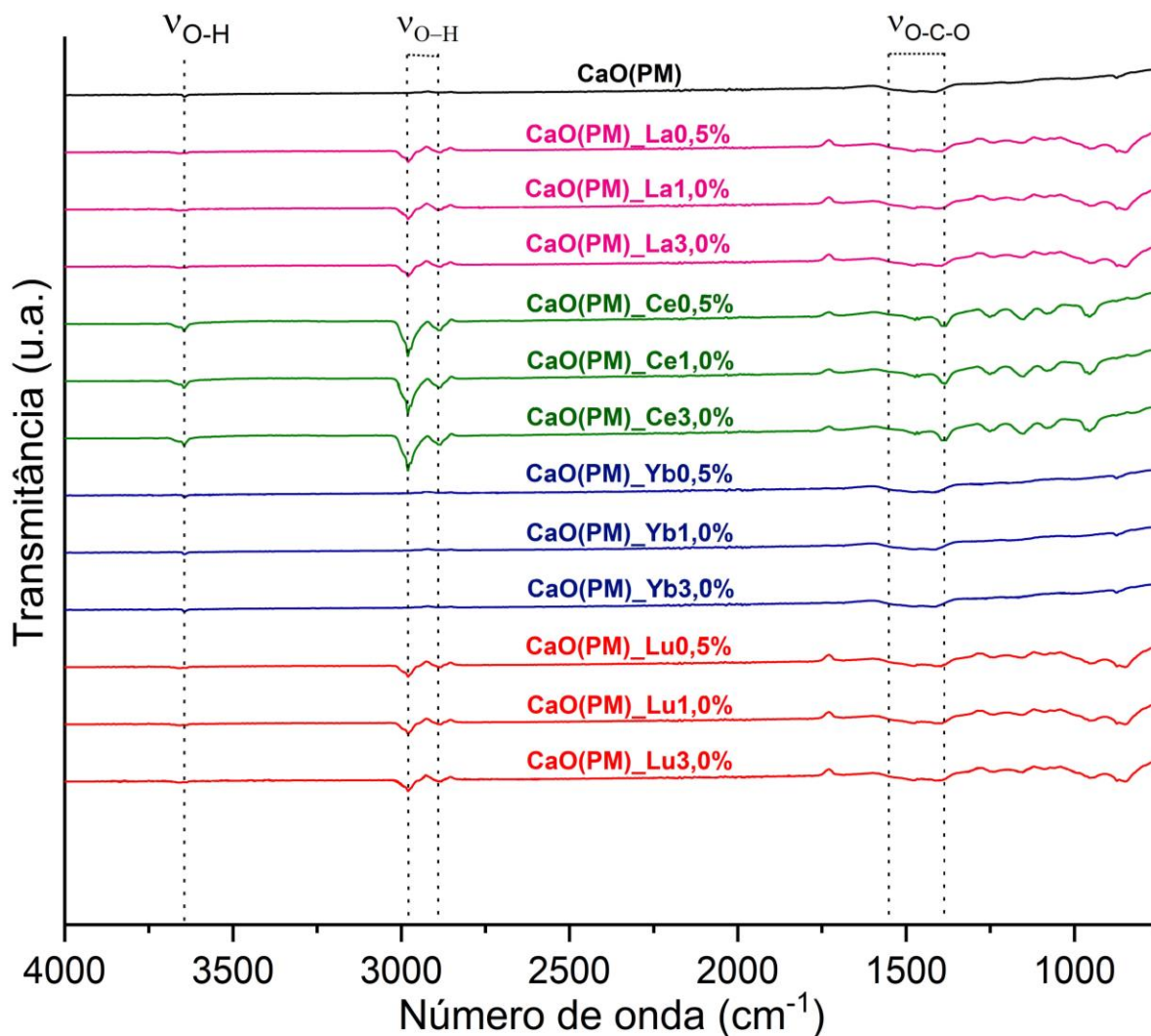
Tanto os espectros na região do infravermelho (Figuras 27 e 28) quanto os difratogramas de raios x (Figuras 25 e 26) dos CaO dopados com diferentes metais tiveram o mesmo padrão espectrofotométrico e indicam a completa saída do carbonato e da hidroxila, podendo-se dizer então que a temperatura de calcinação foi adequada. A maioria dos espectros possuem um leve sinal próximo a 1500 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação de O-C-O do grupo carbonato, dois sinais próximos a 3000 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C-O entre as moléculas de água e o íon carbonato, e apenas uma das amostras possui o sinal em 3600 cm^{-1} referente a vibração da ligação O-H da hidroxila. Todas as bandas são referentes a quimissorção de moléculas de dióxido de carbono e água da atmosfera pela superfície do catalisador (BANKOVIĆ–ILIĆ et al., 2017).

Figura 27: Espectros na região do infravermelho para o CaO dopado com metais trivalentes (Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}) e metais divalentes (Mn^{2+} e Zn^{2+}).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28: Espectros na região do infravermelho para os CaO dopados com metais da série dos lantanídeos (La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} e Yb^{3+}).

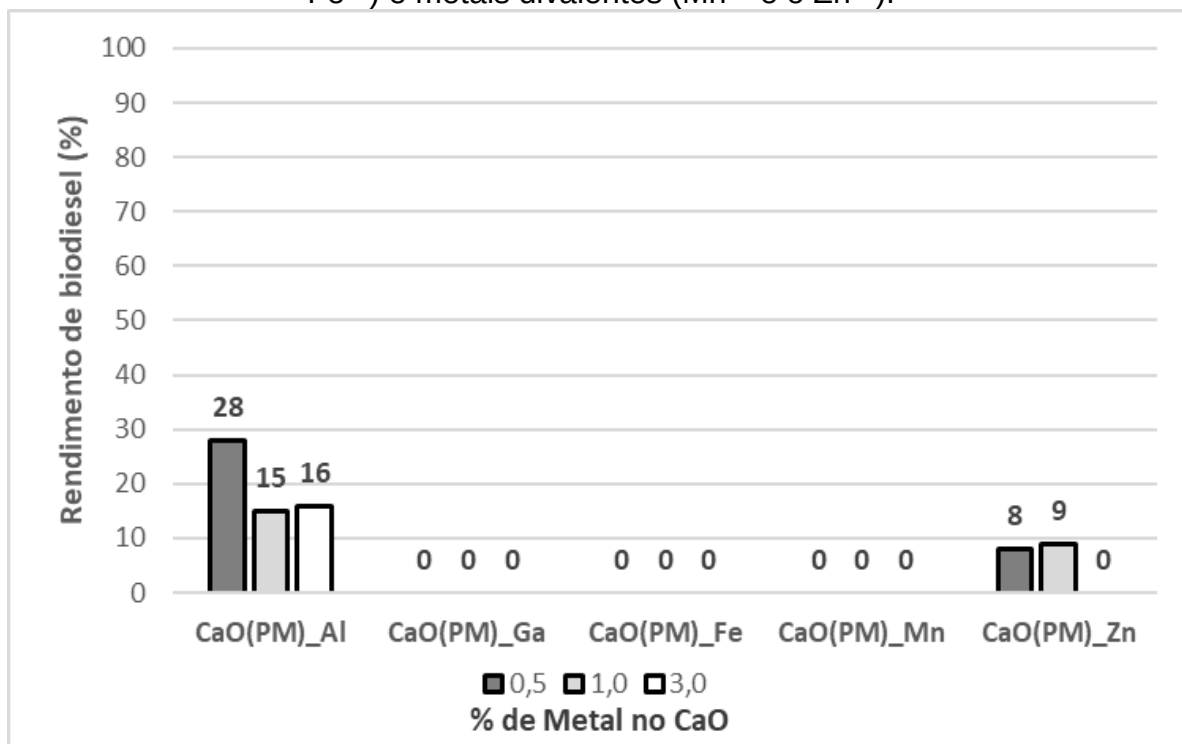


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.3 Avaliação Catalítica do CaO Modificado com Diferentes Metais

O teste do potencial catalítico do CaO dopado em diferentes concentrações (0,5; 1,0 e 3,0%) com diferentes metais foi avaliado pela transesterificação (a 70°C, na proporção 1:20 óleo/etanol e 5% de massa do catalisador em relação ao óleo) e os ésteres etílicos sintetizados foram quantificados por cromatografia gasosa. Os rendimentos obtidos estão nas Figuras 29 e 30.

Figura 29: Atividade catalítica dos CaO dopados com metais trivalentes (Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}) e metais divalentes (Mn^{2+} e o Zn^{2+}).

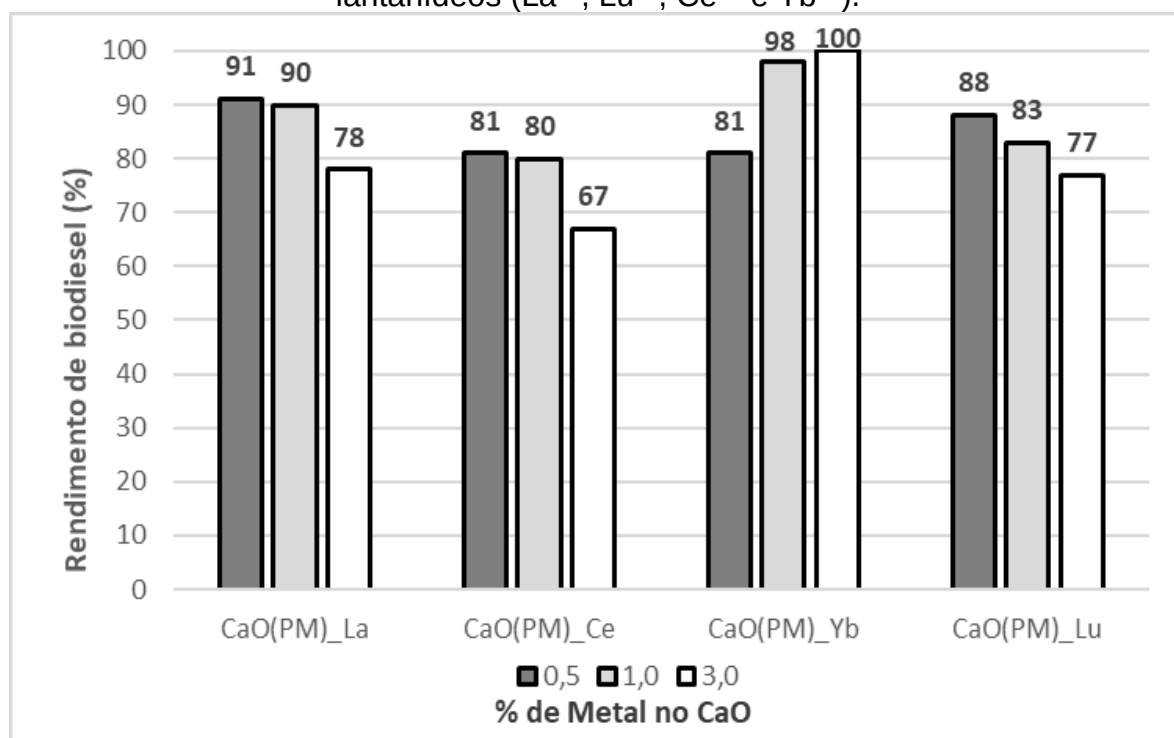


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os testes catalíticos com o CaO dopado com diferentes metais trivalentes e divalentes tiveram uma queda brusca no rendimento quando comparado com o CaO(PM) que foi de 80%, e na maioria desses catalisadores modificados não foi detectado atividade catalítica. A série de metais trivalentes (Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}) e divalentes (Mn^{2+} e o Zn^{2+}) possuem raio iônico inferior ao Ca^{2+} (Tabela 4), chegando em alguns casos a quase a metade desse valor. Era esperado que com a dopagem ocorresse um desarranjo sistêmico na estrutura de rede do catalisador e evidenciar seus sítios ativos, o que não ocorreu.

A modificação dos óxidos com o Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} e o Zn^{2+} , além de não gerar acidez evidente (Tabela 12), não promoveu a vacância dos metais na superfície do óxido, gerando oclusão dos ânions O^{2-} . Sendo assim, os sítios de força média alta ($8.0 < H_+ < 13.0$), característicos do CaO, não estavam ativos nos catalisadores sintetizados (Tabela 13), já que o óxido de cálcio de referência (CaO_PM) obteve rendimento de 80%.

Figura 30: Atividade catalítica dos CaO dopados com metais da série dos lantanídeos (La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} e Yb^{3+}).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A atividade catalítica do CaO dopado com metais terras raras, ao contrário dos demais metais de diferentes valências tiveram bons rendimentos quando comparados com o catalisador de referência (CaO(PM) - 80%).

Os metais da série dos lantanídeos (La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} e Yb^{3+}) possuem raio iônico igual ou levemente superior ao Ca^{2+} (Tabela 4), o que pode ter provocado um desarranjo sistêmico na estrutura de rede da superfície desses catalisadores, evidenciando seus sítios ativos.

A adição dos terras raras gerou acidez evidente e superior ao CaO (Tabela 12) e, conseqüentemente, promoveu a vacância dos metais na superfície do óxido, gerando sítios alcalinos de força média alta ($8.0 < \text{H}_+ < 13.0$), resultando em uma alcalinidade superior ao do CaO (Tabela 13). Os catalisadores modificados com metais lantanídicos reuniram também em sua superfície sítios ácidos, promovendo uma sinergia na atividade catalítica desses materiais e atuando de forma combinada tanto na ativação da carbonila quanto na geração de íons etóxido (MARINKOVIĆ et al., 2016), que pode ser constatado quando comparado ao óxido de cálcio de referência (CaO_PM), o qual possui rendimento de 80%.

O material dopado com itérbio a 3% além de alcançar 100% de conversão, foi o único que apresentou um padrão de aumento de rendimento com o aumento da dopagem quando comparado aos outros materiais sintetizado, que pode ser causado pelo aumento da alcalinidade e da acidez deste material (Tabela 13).

5.3 Influência da Variação dos Parâmetros de Reação na Atividade Catalítica do CaO(PM)_La0,5% e do CaO(PM)_Yb1,0%

Para o estudo da influência dos parâmetros da reação de transesterificação, foram selecionados os catalisadores CaO(PM)_La0,5% e CaO(PM)_Yb1,0% por apresentarem melhor performance nos testes de atividade catalítica e possuírem pequena porcentagem de metal modificador, sendo assim um material mais acessível por possuir baixo custo. Esta avaliação dos melhores parâmetros tem o intuito de otimizar as reações e as condições ideais para cada catalisador com a variação de um parâmetro de reação por vez (temperatura, tempo, massa de catalisador e razão molar óleo/álcool) (KESSERWAN et al., 2020).

5.3.1 Influência dos Parâmetros de Reação Para o CaO(PM)_La0,5%

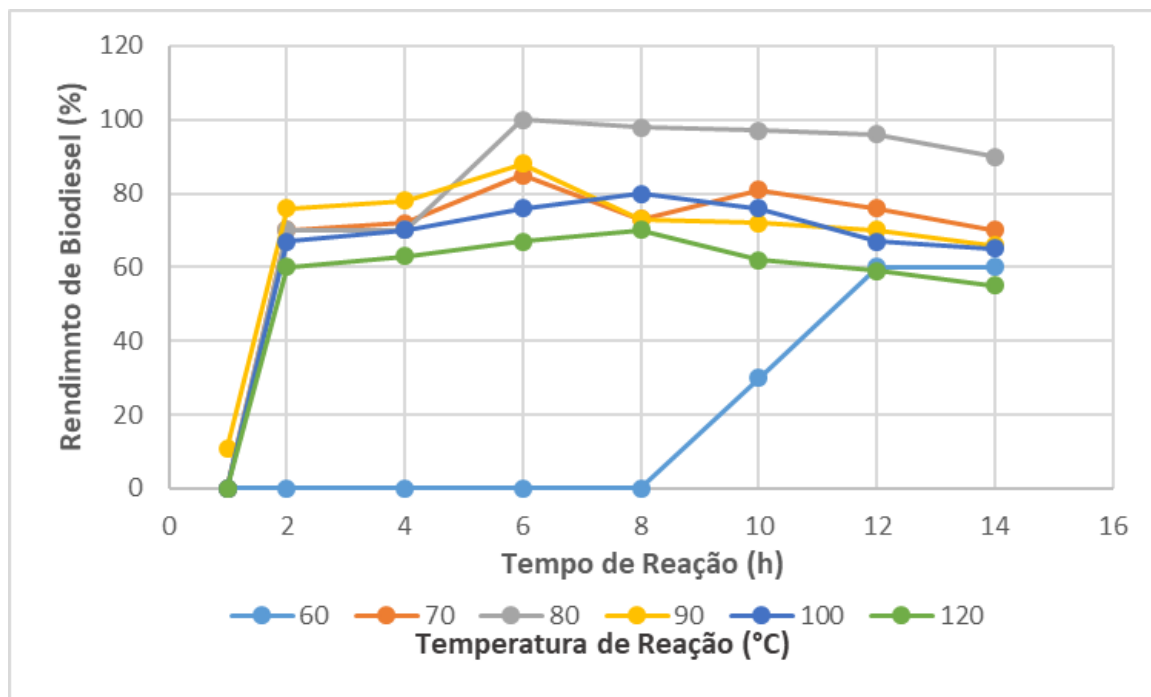
5.3.1.1 Efeito da Variação da Temperatura e Tempo na Atividade Catalítica do CaO_La0,5%

De acordo com NAVEENKUMAR; BASKAR, 2019 a influência tanto da temperatura quanto do tempo de reação é favorável ao aumento da produção de ésteres catalíticos (LANI; NGADI; INUWA, 2020). Sendo assim, o estudo da influência da temperatura, que teve variação de 60 a 120 °C, e do tempo, com variação de 1 a 14 horas, na reação de transesterificação do CaO_La0,5% foi realizada na presença de um excesso de catalisador (600 mg), e na proporção de 1:20 a razão óleo/etanol. O rendimento (%) obtido com a variação da temperatura e do tempo está na Figura 31.

Há vários relatos de que o aumento na temperatura de reação tem influência positiva no rendimento da reação de biodiesel causado pela maior interação entre as moléculas (NEGM et al., 2018). No caso do CaO(PM)_La0,5%, o acréscimo da temperatura até 80 °C atuou de forma positiva alcançando rendimento de 99,9%.

A Figura 31 mostra que de 60 a 80 °C houve aumento da atividade catalítica na transesterificação, devido diminuição da energia de ativação da reação (FEYZI; SHAHBAZI, 2017). A elevação da temperatura resulta em uma maior quantidade de colisões entre o etanol, o triglicerídeo e o catalisador, que por consequência obtêm-se um maior rendimento de biodiesel na reação (RABIE et al., 2019). Contudo, de 90 a 120 °C houve um decréscimo considerável na produção dos ésteres de ácido graxo. Este efeito pode ser atribuído principalmente a diminuição da concentração de etanol no meio reacional devido a sua temperatura de evaporação (78 °C), que por consequência diminui a proporção óleo/etanol durante a reação. A segunda causa de decréscimo é atribuída ao comportamento reversível da reação de transesterificação (NEGM et al., 2018).

Figura 31: Influência da temperatura e do tempo na atividade catalítica do CaO(PM)_La0,5%.



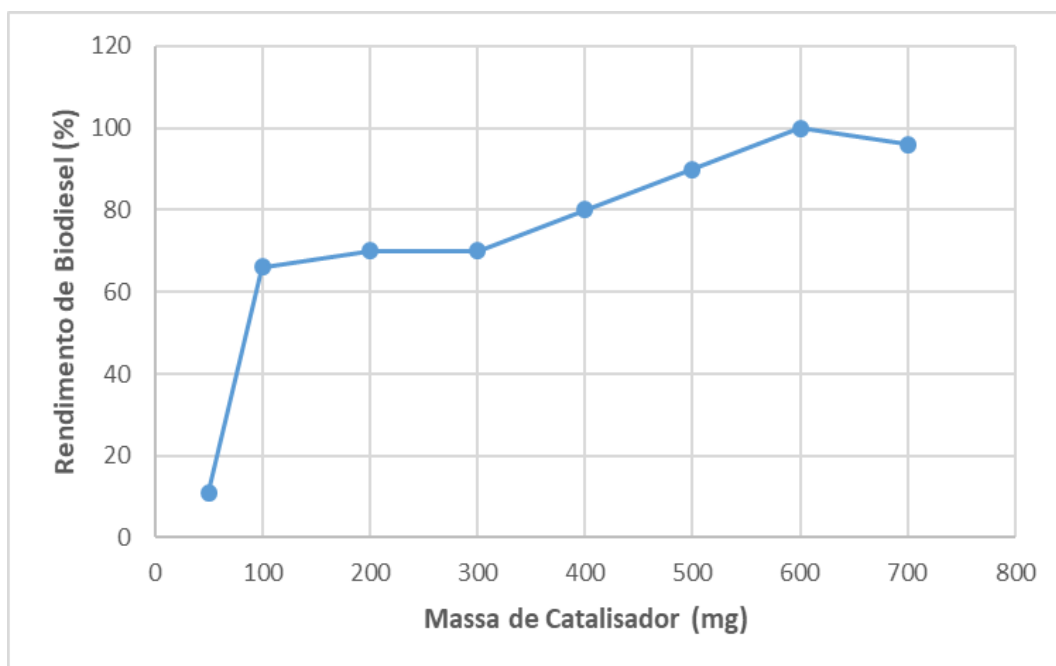
Fonte: Elaborado pelo autor.

O tempo de reação também possui influência positiva na atividade catalítica do CaO(PM)_La0,5% até aproximadamente 6 horas de reação, na qual em todas as temperaturas houve o aumento da produção de ésteres. A elevação do rendimento com o tempo é atribuída a imiscibilidade entre o óleo de soja, etanol e o catalizador (sistema trifásico) nos estágios iniciais de reação (FEYZI; SHAHBAZI, 2017). Já o declínio na curva da atividade catalítica após 6 a 8 horas de reação se dá devido a reversibilidade natural da reação de transesterificação (ABUKHADRA et al., 2018).

5.3.1.1 Efeito da Variação da Massa de CaO_La0,5% na Atividade Catalítica

O efeito da massa de catalisador sobre o rendimento da reação de transesterificação foi investigado neste trabalho variando-se de 50 a 700 mg de CaO(PM)_La0,5% com os seguintes parâmetros: temperatura de 80 °C, tempo de 6 h e razão óleo/etanol na proporção de 1:20. O rendimento (%) obtido com a variação da massa está na Figura 32.

Figura 32: Influência da massa na atividade catalítica do CaO(PM)_La0,5%.



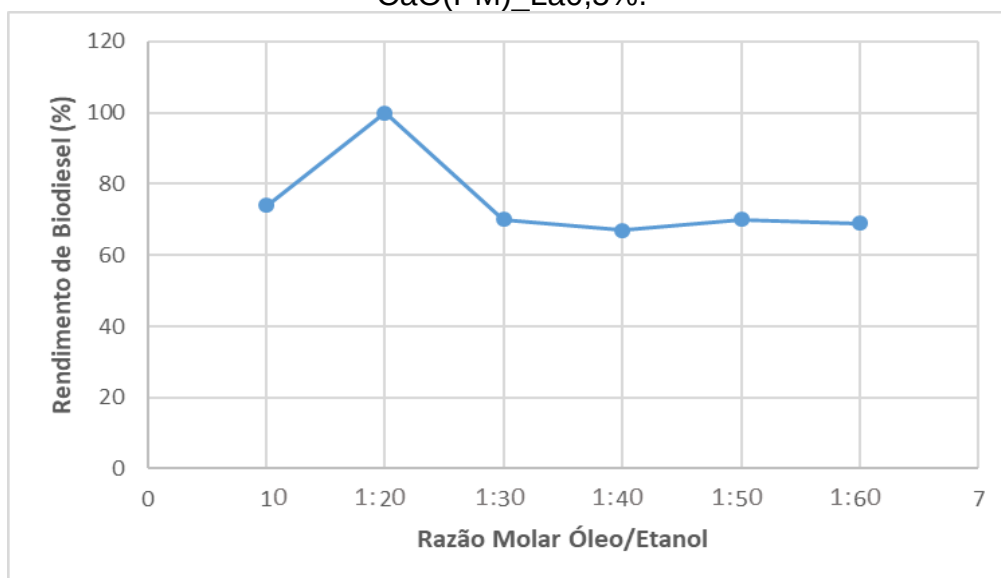
Fonte: Elaborado pelo autor.

O aumento da massa de catalisador eleva consideravelmente a conversão de triglicerídeos a ésteres etílicos. Este crescimento no rendimento se deve ao aumento da quantidade de sítios ativos presentes no meio reacional, que por consequência teve maior atividade catalítica, chegando a 99,9% de rendimento de biodiesel quando se utilizou 600 mg. Contudo, o aumento excessivo desta massa (acima de 600 mg) teve como resultado a diminuição gradual da atividade catalítica. Quando há um excesso de massa de catalisador ocorre o aumento excessivo da viscosidade do meio reacional devido a formação de uma lama densa entre o catalisador e o óleo de soja, impedindo a interação entre os componentes da reação (RABIE et al., 2019).

5.3.1.3 Efeito da Razão Molar Óleo/Etanol na Atividade Catalítica do CaO_La0,5%

O efeito da razão molar óleo/etanol na atividade catalítica do CaO(PM)_La0,5% foi estudado neste trabalho variando-se a proporção de 1:10 até 1:60. As reações de transesterificação foram realizadas com os seguintes parâmetros: temperatura de 80 °C, tempo de 6 h e massa de catalisador de 600 mg. O rendimento (%) obtido com a variação na razão molar está na Figura 33.

Figura 33: Influência razão molar óleo/etanol na atividade catalítica do CaO(PM)_La0,5%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O aumento da razão molar de 1:10 para 1:20 óleo/etanol fez com que o rendimento aumentasse de 74% para 99,9%, atuando assim de forma positiva na atividade catalítica com a elevação do percentual de rendimento da reação, favorecendo a formação do produto e seguindo o princípio de Le Chatelier (SINGH; KUMAR; BLÜMICH, 2019). Entretanto, o aumento excessivo do etanol no meio reacional (de 1:30 a 1:60) ocasiona a queda do rendimento de reação.

A transesterificação neste trabalho é uma reação heterogênea composta por três fases e a reação ocorre quando estes três sistemas entram em contato. À medida que o volume de etanol aumenta a concentração de catalisador diminui para a massa de óleo presente no sistema ocasionando a diluição destes componentes no sistema reacional, que consequentemente reduz a taxa de conversão de triglicerídeos a ésteres etílicos (SINGH; KUMAR; BLÜMICH, 2019) (NEGM et al., 2018).

.

5.3.2 Influência dos Parâmetros de Reação Para o CaO(PM)_Yb1,0%

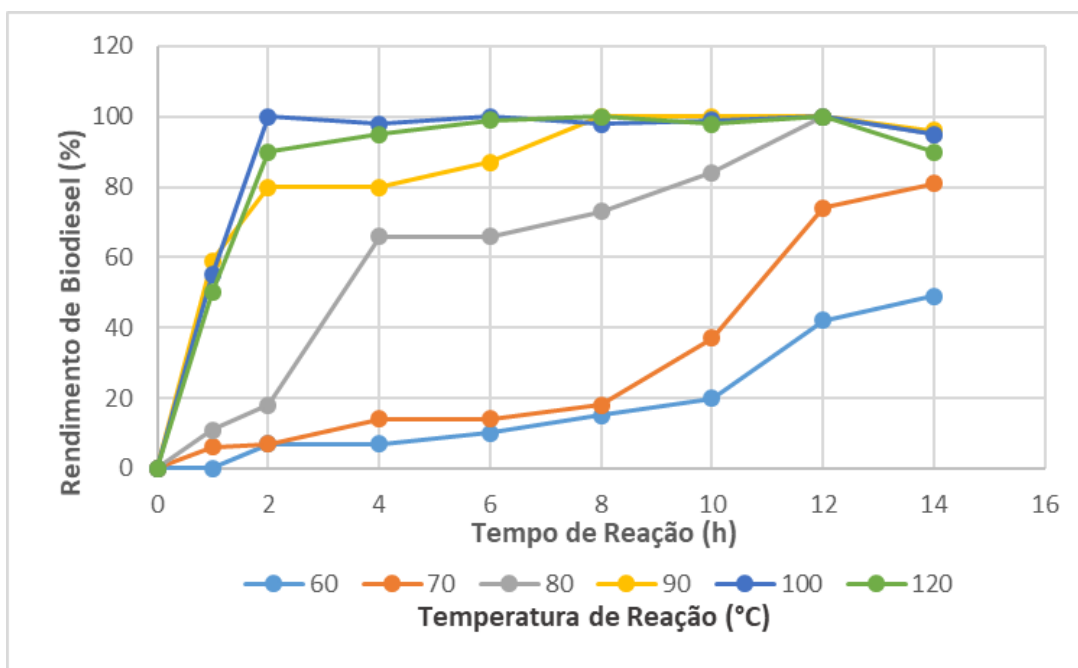
5.3.2.1 Efeito da Variação da Temperatura e Tempo de Reação na atividade Catalítica do CaO_Yb1,0%

De acordo com NAVEENKUMAR; BASKAR, 2019 a influência tanto da temperatura quanto do tempo de reação é favorável ao aumento da produção de ésteres catalíticos (LANI; NGADI; INUWA, 2020). O estudo da influência da temperatura, que teve variação de 60 a 120 °C, e do tempo, com variação de 1 a 14 horas, na reação de transesterificação do CaO_Yb1,0% foi realizada na presença de um excesso de catalisador (600 mg), e na proporção de 1:20 a razão óleo/etanol. O rendimento (%) obtido com a variação da temperatura e do tempo está na Figura 34.

O aumento na temperatura de reação atua de forma positiva no rendimento da reação de biodiesel (NEGM et al., 2018), o que é demonstrado pelo CaO(PM)_Yb1,0% já a temperatura de 100 °C alcançou o rendimento de 100%. A Figura 34 mostra que de 60 a 100 °C a temperatura é favorável ao aumento da atividade catalítica na transesterificação, devido ao aumento gradual da energia de ativação da reação (FEYZI; SHAHBAZI, 2017). A elevação da temperatura resulta

em uma maior quantidade de colisões entre o etanol e o triglicerídeo, que por consequência obtêm-se um maior rendimento de biodiesel (RABIE et al., 2019)

Figura 34: Influência da temperatura e do tempo atividade catalítica do CaO(PM)_Yb1,0%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disto, a viscosidade e o tamanho das gotículas formadas na interfase óleo/álcool diminuem com o aumento da temperatura acelerando a reação, que se torna mais rápida do que em um meio reacional com baixas temperaturas em que a viscosidade é alta e as partículas na interfase são grandes (SINGH; KUMAR; BLÜMICH, 2019). Contudo, em maiores temperaturas houve um decréscimo na atividade catalítica. Uma das causas deste efeito pode ser atribuída a diminuição da concentração de etanol no meio reacional devido a sua temperatura de evaporação (78,37 °C), que diminui a proporção óleo/etanol durante a reação. A segunda causa de decréscimo é atribuída ao comportamento reversível da reação de transesterificação (NEGM et al., 2018).

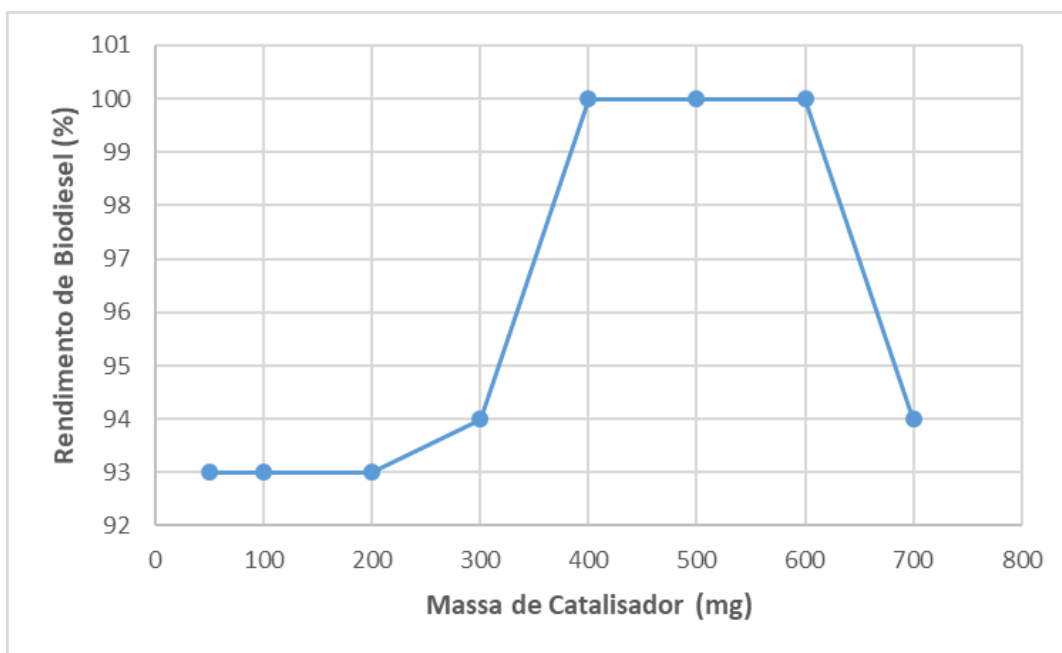
O tempo de reação também possui influência positiva na atividade catalítica do CaO(PM)_Yb1,0% até aproximadamente 2 horas de reação. A melhora da conversão dos ésteres com o aumento do tempo é atribuída a imiscibilidade entre o óleo de soja, etanol e o catalizador (sistema trifásico) nos estágios iniciais de reação

(FEYZI; SHAHBAZI, 2017). Já o declínio na curva da atividade catalítica ocorre após 12 horas de reação e se dá pela a reversibilidade natural da reação de transesterificação (ABUKHADRA et al., 2018).

5.3.2.2 Efeito da Variação da Massa de CaO_Yb1,0% na Atividade Catalítica

O efeito da massa de catalisador sobre o rendimento da reação de transesterificação foi investigado neste trabalho variando-se de 50 a 700 mg a massa de CaO(PM)_Yb1,0% com os seguintes parâmetros: temperatura de 100 °C, tempo de 2 h e razão óleo/etanol na proporção de 1:20. O rendimento (%) obtido com a variação da massa está na Figura 35.

Figura 35: Influência da massa na atividade catalítica do CaO(PM)_Yb1,0%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

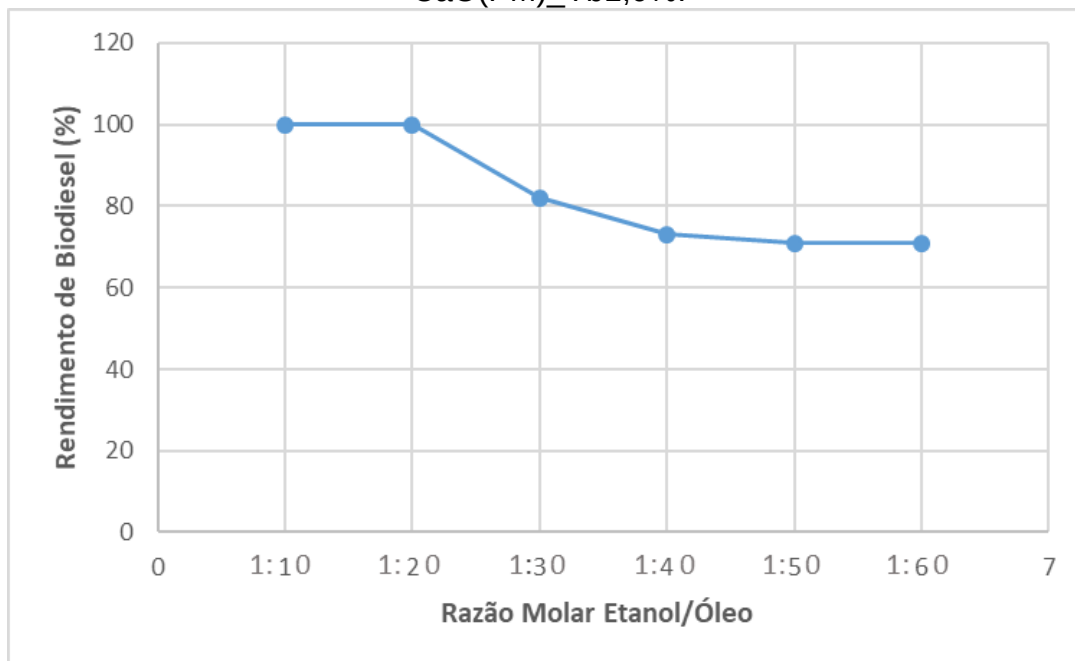
O aumento da massa de catalisador eleva também a conversão de triglicerídeos a ésteres etílicos. Para o CaO(PM)_Yb1,0% a massa não teve influência relevante no rendimento da reação já que este se manteve acima de 93%. O leve crescimento na atividade catalítica ocorre pelo aumento da quantidade de sítios ativos presentes no meio reacional, que por consequência terá uma porcentagem maior de rendimento, alcançando 100% de conversão quando utilizado

400 mg de catalisador. Contudo, o aumento excessivo desta massa (acima de 600 mg) resultou no início de uma diminuição gradual da atividade catalítica. Esta queda se dá ao aumento excessivo da viscosidade devido a formação de uma lama densa entre o catalisador e o óleo de soja, impedindo a interação entre os componentes da reação (RABIE et al., 2019).

5.3.2.3 Efeito da Razão Molar Óleo/Etanol na Atividade Catalítica do CaO_Yb1,0%

O efeito da razão molar óleo/etanol na atividade catalítica do CaO(PM)_Yb1,0% foi estudado neste trabalho variando-se a proporção de 1:10 até 1:60. As reações de transesterificação foram realizadas com os seguintes parâmetros: temperatura de 100 °C, tempo de 2 h e massa de catalisador de 400 mg. O rendimento (%) obtido com a variação na razão molar está na Figura 36.

Figura 36: Influência razão molar óleo/etanol na atividade catalítica do CaO(PM)_Yb1,0%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As menores proporção etanol/óleo (1:10 e 1:20) tiveram os melhores rendimentos na reação de biodiesel para o CaO(PM)_Yb10%, com 100% de conversão dos ácidos graxos. Contudo, o aumento excessivo do álcool no meio

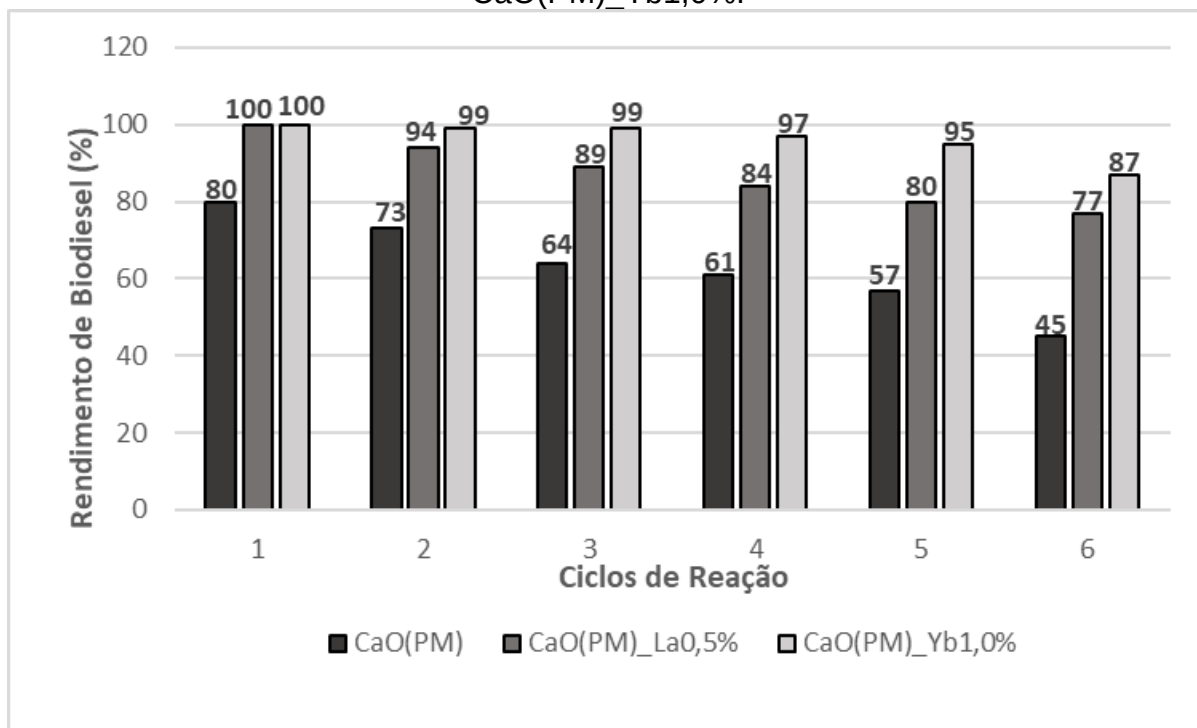
reacional (1:30 a 1:60) ocasiona a queda considerável da atividade catalítica deste material, esta conduta pode ser explicada devido a este excesso diluir os componentes do sistema reacional o que consequentemente reduz a taxa de conversão de triglicerídeos a ésteres etílicos (NEGM et al., 2018).

5.4 Avaliação da Estabilidade Catalítica do $\text{CaO}_{(\text{PM})}$, $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{La}0,5\%}$ e $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{Yb}1,0\%}$

Uma das principais vantagens do catalisador heterogêneo em relação ao catalisador homogêneo é a capacidade de sua separação no término da reação e reuso do catalisador em novos ciclos, gerando economia nos custos do processo. A estabilidade do CaO , $\text{CaO}_{\text{La}0,5\%}$ e $\text{CaO}_{\text{Yb}1,0\%}$ foi avaliada em seis ciclos de transesterificação sem tratamento do catalisador, apenas separado do meio reacional por centrifugação a 6000 rpm por 10 minutos e os resultados estão na Figura 37.

O principal problema enfrentado por catalisadores do tipo CaO é a queda na de atividade catalítica após a reação que pode ser causado pela alta lixiviação do CaO , o envenenamento dos sítios catalíticos tanto pelos reagentes quanto pelos produtos, e pela desativação dos sítios ativos devido a adsorção de CO_2 da atmosfera (LEE et al., 2013).

Figura 37: Avaliação da estabilidade catalítica do CaO(PM), CaO(PM)_La0,5% e CaO(PM)_Yb1,0%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

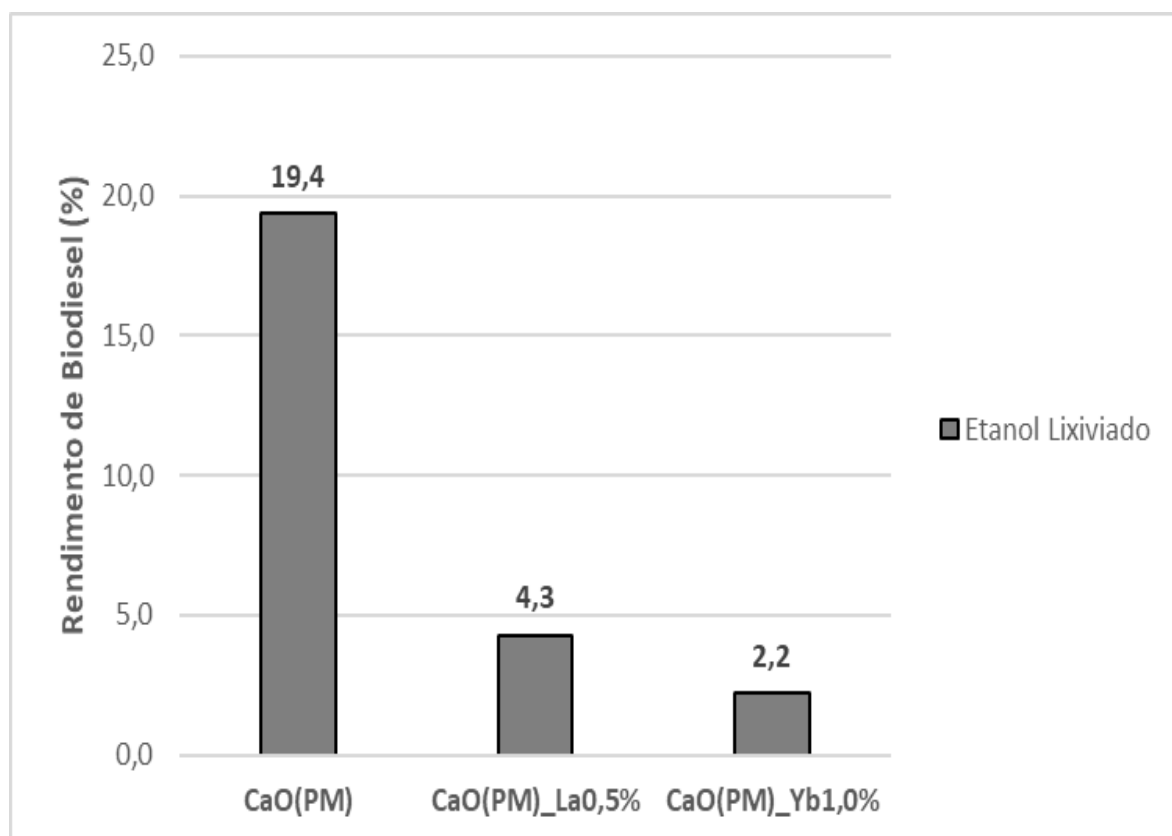
Todos os catalisadores tiveram diminuição na atividade catalítica com a reutilização do catalisador ao decorrer de 6 ciclos catalíticos e quando comparado com o óxido de cálcio de referência, os catalisadores modificados com La^{3+} e Yb^{3+} tiveram uma leve queda no rendimento de reação com o passar dos ciclos. O material dopado com Yb1,0% apresentou maior durabilidade do óxido, que pode ser ocasionada pela baixa lixiviação e envenenamento dos sítios ativos, chegando a 87% de rendimento no último ciclo. Neste sentido, as modificações estruturais feitas no catalisador geraram ótima estabilidade aos sítios catalíticos ativos, e o mesmo pode ser reutilizado em até 6 (ou mais) ciclos de reação.

5.5 Avaliação da Lixiviação do CaO(PM), CaO(PM)_La0,5% e CaO(PM)_Yb1,0%

Uma das principais desvantagens do CaO, quando empregado como catalisador heterogêneo, em relação ao catalisador homogêneo é lixiviação do metal presente na superfície do catalisador (máximo de 5 ppm), que contamina o biodiesel e por consequência eleva os custos do processo, além de diminuir a reusabilidade

do catalisador (MARINKOVIĆ et al., 2016). A lixiviação do CaO, CaO_La0,5% e CaO_Yb1,0% foi avaliada pela contribuição das espécies lixiviadas através da atividade catalítica na reação de transesterificação (LANI; NGADI; INUWA, 2020). Os resultados estão na Figura 38.

Figura 38: Avaliação da lixiviação do CaO_(PM), CaO(PM)_La0,5% e CaO(PM)_Yb1,0%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A lixiviação ocasiona a solubilidade de nanopartículas de CaO que se desprendem do sólido catalítico e passam a compor o meio líquido, e por consequência realizam catálise homogênea e tendem a contaminar o biodiesel produzido. A lixiviação foi identificada pelas reações de reuso dos catalisadores sintetizados (Figura 39) devido a diminuição da atividade catalítica com o passar dos ciclos de síntese.

O resultado da avaliação das espécies lixiviadas para o CaO mostram que uma alta conversão de ésteres é obtida (quase 20%) quando o catalisador é agitado

em etanol, o que mostra a alta lixiviação de nanopartículas de CaO confirmando as informações trazidas pela literatura (MARINKOVIĆ et al., 2016) (BANKOVIĆ–ILIĆ et al., 2017).

As alterações na rede estrutural do CaO realizadas pela dopagem de metais com valência 3+ na superfície do catalisador teve por finalidade o aumento da conversão de ésteres e a minimização dos impactos da desativação causados pela lixiviação (BUONOMENNA et al., 2010). As modificações promoveram resultados positivos, tanto para o CaO_La0,5% quanto para o CaO_Yb1,0%, que tiveram significativa redução na fração de catalisador lixiviado. Os melhores resultados foram obtidos com a dopagem de Yb³⁺ que reduziu em 10 vezes a lixiviação do CaO, tornando-se uma alternativa viável para ser utilizado como catalisador da transesterificação do óleo de soja em larga escala.

6 CONCLUSÃO

Os precursores de catalisadores do tipo óxido de cálcio influenciam diretamente a sua eficiência em reação de transesterificação para a síntese de biodiesel etílico. Desta forma, a mistura realizada entre dois diferentes precursores ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3) constituindo um precursor misto (PM), promoveu o aparecimento de sítios alcalinos fortes ($4,80 \text{ mmol.g}^{-1}$) na superfície do óxido catalisador, ocasionando rendimento de biodiesel elevado (80%).

Além da mistura de precursores, a modificação do PM com diferentes metais mostrou-se uma alternativa eficaz, de fácil síntese e de baixo custo para este uso. A dopagem de pequenas quantidades de metais terras raras, com valência diferente do Ca^{2+} , promoveram alterações consideráveis na rede estrutural do catalisador induzindo o aparecimento de sítios ácidos e sítios alcalinos fortes.

Os melhores rendimentos na reação de transesterificação foram obtidos com os catalisadores modificados com La^{3+} a 0,5% (91%) e Yb^{3+} a 3,0% (99,9%) em uma reação realizada em baixa temperatura (70°C). O aumento da atividade catalítica é devido à presença tanto de sítios alcalinos fortes ($11,6 \text{ mmol.g}^{-1}$ para o $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{La}0,5\%}$ e $7,76 \text{ mmol.g}^{-1}$ para o $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{Yb}3,0\%}$) quanto sítios ácidos ($0,32 \text{ mmol.g}^{-1}$ para o $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{La}0,5\%}$ e $0,72 \text{ mmol.g}^{-1}$ para o $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{Yb}3,0\%}$) na superfície do catalisador que atuaram em sinergia na atividade catalítica para a síntese de biodiesel.

O estudo da variação dos parâmetros de reação para o $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{Yb}1,0\%}$ reduziu o tempo de reação de 12 para 2 horas, e a massa de catalisador de 600 para 400 mg. O mesmo estudo para o $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{La}0,5\%}$ reduziu o tempo de reação pela metade (12 para 6 horas) mantendo a atividade catalítica de 100% de conversão de ésteres etílicos.

O $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{La}0,5\%}$ e o $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{Yb} 1,0\%}$ mantiveram sua atividade catalítica durante 6 ciclos de reação e sem tratamento do catalisador. O reuso em tantos ciclos foi possível devido a robustez que esta dopagem promoveu nos óxidos. Esta durabilidade é ocasionada pela baixa lixiviação do óxido de cálcio, a qual foi reduzida em até 10 vezes para o $\text{CaO}(\text{PM})_{\text{Yb}1,0\%}$ (2,2%) quando comparada com a referência $\text{CaO}(\text{PM})$ (19,4%).

REFERÊNCIAS

ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, 1994.

ABUKHADRA, M. R.; DARDIR F. M.; SHABAN, M.; AHMED E. A.; SOLIMAN, M. F. Spongy Ni/Fe carbonate-fluorapatite catalyst for efficient conversion of cooking oil waste into biodiesel. **Environmental Chemistry Letters**, v. 16, n. 2, p. 665–670, 2018.

ANP. Disponível em: < <https://www.gov.br/pt-br/noticias/energia-minerais-e-combustiveis/2020/03/percentual-obrigatorio-de-biodiesel-no-oleo-diesel-sobe-para-12> >. Acesso em: 10 fev. 2021a.

ANP. Disponível em: < https://petrobras.com.br/fatos-e-dados/diesel-renovavel-traz-mais-qualidade-competicao-e-sustentabilidade-para-o-segmento-de-biocombustiveis-no-brasil.htm?gclid=Cj0KCQiApY6BBhCsARIsAOI_GjbxrqBfG0xG1dFh1r_3uvtF9GRYZO8skmM1IG_vWSQctEGz16LwcrwaAu4cEALw_wcB >. Acesso em: 10 fev. 2021b.

ANP. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuario-estatistico/2019/2019-anuario-versao-impressao.pdf> >. Acesso em: 10 fev. 2021c.

ANP. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/renovabio> >. Acesso em: 10 fev. 2021d.

ANP. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/arquivos/prod-fornecimento-biocombustiveis/biodiesel/mapa-biodiesel-2020.jpg> >. Acesso em: 10 fev. 2021e.

ANP. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado> >. Acesso em: 10 fev. 2021f.

ANP. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/noticias/1670-18-leilao-biodiesel-anp>>. Acesso em: 10 fev. 2021g.

ALBUQUERQUE, G. A. Obtenção e Caracterização Físico-química do Biodiesel de Canola (*Brassica napus*). João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 2006. Dissertação de Mestrado.

ALONSO, D. M.; VILA, F.; MARISCAL, R.; OJEDA, M.; LÓPEZ GRANADOS, M.; ANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J. Relevance of the physico chemical properties of CaO catalysts for the methanolysis of triglycerides to obtain biodiesel. **Catalysis Today**, v. 158, n. 1–2, p. 114–120, 2010.

ARIZAGA, G. G. C. Modificação química de superfícies da brucita (hidróxido de magnésio) e hidroxinitrato de zinco com ácidos mono e dicarboxílicos. Curitiba, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2004. Dissertação de Mestrado.

ARMOR, J. N. Catalytic solutions to reduce pollutants. **Catalysis Today**, v. 38, n. 2, p. 163–167, 1997.

ASIKIN-MIJAN, N.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; LEE, H. V. Synthesis of clamshell derived $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nano-particles via simple surfactant-hydration treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 1043–1051, 2015.

BAGLIONI, P.; CHELAZZI, D.; GIORGI, R.; CARRETTI, E. Commercial $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles for the consolidation of immovable works of art. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 114, n. 3, p. 723–732, 2014.

BAI, H. X.; SHEN, X. Z.; LIU, X. H.; LIU, S. Y. Synthesis of porous CaO microsphere and its application in catalyzing transesterification reaction for biodiesel. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, n. 3, p. 674–677, 2009.

BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B.; MILANDINOVIĆ, M. R.; STAMENKOVIĆ, O. S.; VELJKOVIĆ, V. B. Application of nano CaO–based catalysts in biodiesel synthesis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, n. January, p. 746–760, 2017.

BELLUCI, F. S. Caracterização dielétrica de partículas nanométricas e nanoestruturadas de óxido de niobato da família tetragonal tungstênio bronze com estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Presidente Prudente, Programa de Pós-graduação em Ciência e tecnologia de Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2009. Dissertação de Mestrado.

BÎRJEGA, R.; PAVEL, O. D.; COSTENTIN, G.; CHE, M.; ANGELESCU, E. Rare-earth elements modified hydrotalcites and corresponding mesoporous mixed oxides as basic solid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 288, n. 1–2, p. 185–193, 2005.

BLESA, M. J.; MIRANDA, J. L.; MOLINER, R. Micro-FTIR study of the blend of humates with calcium hydroxide used to prepare smokeless fuel briquettes. **Vibrational Spectroscopy**, v. 33, n. 1–2, p. 31–35, 2003.

BOEY, P. L.; MANIAM, G. P.; HAMID, S. A. Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 1, p. 15–22, 2011.

BONAZZA, B.; HERMAN, M.; SAUNDERS, B.; BENNETT, J.; KLOSS, E.; SILVA JUNIOR, J. F. **White Paper on Internationally Compatible Biofuel Standards - Tripartite Task Force Brazil, European Union & United States of America**. 2007.

BRAGA, C. F. G. B.; BRAGA, L. V. Desafios da energia no Brasil: panorama regulatório da produção e comercialização do biodiesel. **Cadernos EBAPE.BR**, v. 10, n. 3, p. 751–762, 2015.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938.

BUONOMENNA, M. G. GOLEMME, g.; FIGOLI, A.; DRIOLI, E. Fluorinated membranes as interfaces for application in catalysis. **Desalination**, v. 250, n. 3, p. 1147–1149, 2010.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel Production Via Acid Catalysis. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, v. 42, n. 5, p. 1203–1210, 1999.

CASTANHEIRA, E. G. GRISOLI, R.; FREIRE, F.; PECORA, V.; COELHO, S. T. Environmental sustainability of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 65, p. 680–691, 2014.

CHAGAS, L. H. Estudos estruturais de hidrotalcitas e derivados por difração de raios x de policristais. Juiz de Fora, Programa de Pós-graduação em Química - Área de Concentração: Físico-química da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), 2010. Dissertação de Mestrado.

CHIAOUI, N., BEJARA, M.; DHARHIA, E.; VALENTEB, M. A.; GRAÇA, M. P. F. Effect of the oxygen deficiency on the physical properties of $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\delta}$ compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 36, p. 8965–8969, 2011.

CNPE, Resolução N°13 de 21 de Setembro de 2015. **Ministério de Minas e Energia**, 2015.

COELHO, A.; PERRONE, O. P.; GOMES, E.; SILVA, R.; THOMÉO, J. C., BOSCOLO, M. Mixed metal oxides from sucrose and cornstarch templated hydrotalcite-like LDHs as catalysts for ethyl biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 532, p. 32–39, 2017.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.

CORREIA, L. M.; SABOYA, R. M. A.; CAMPELO, N. S.; CECILIA, J. A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAVALCANTE JR., C. L. Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. **Bioresource Technology**, v. 151, p. 207–213, 2014.

CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 64–70, 2000.

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L. hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159–171, 2010.

CVENGROŠ, J. Acidity and corrosiveness of methyl esters of vegetable oils. **Lipid - Fett**, v. 100, n. 2, p. 41–44, 2002.

DEOLIVEIRA, E.; QUIRINO, R. L.; SUAREZ, P. A. Z., PREADO, A. G. S. Heats of combustion of biofuels obtained by pyrolysis and by transesterification and of biofuel/diesel blends. **Thermochimica Acta**, v. 450, n. 1–2, p. 87–90, 2006.

DI COSIMO, J. I. DÍEZ, V. K.; FERRETTI, C.; APESTEGUIA, C. R. Chapter 1. Basic catalysis on MgO: generation, characterization and catalytic properties of active sites. **Catalysis**. v. 26, p. 1–28, 2014.

DU, Y.; MENG, Q.; HOU, R.; YAN, J. DAI, H. Fabrication of nano-sized $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with excellent adsorption ability for N_2O_4 . **Particuology**, v. 10, n. 6, p. 737–743, 2012.

EPA. Disponível em: <<https://www.epa.gov/transportation-air-pollution-and-climate-change>>. Acesso em: 10 fev. 2021.

FARIAS, A. F. F.; MOURA, K. F.; SOUZA, J. K. D.; LIMA, R. O.; NASCIMENTO, J. D. D. D.; CUTRIM, A. A.; LONGO, E.; ARAUJO, A. S.; CARVALHO-FILHO, J. R.; SOUZA A. G. S.; SANTOS, I. M. G. Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO₂ supported on bentonite. **Fuel**, v. 160, p. 357–365, 2015.

FERNÁNDEZ, A. I.; CHIMENOS, J. M.; SEGARRA, M.; FERNÁNDEZ, M. A.; ESPIELL, F. Procedure to Obtain Hydromagnesite from a MgO-Containing Residue. Kinetic Study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 10, p. 3653–3658, 2000.

FEYZI, M.; SHAHBAZI, Z. Preparation, kinetic and thermodynamic studies of Al–Sr nanocatalysts for biodiesel production. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 71, p. 145–155, 2017.

FRAILE, J. M.; GARCÍA, N.; MAYORAL, J. A.; PIRES, E.; ROLDÁN, L. The influence of alkaline metals on the strong basicity of Mg-Al mixed oxides: The case of transesterification reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 364, n. 1–2, p. 87–94, 2009.

FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T. Infrared emission spectroscopic study of brucite. **Spectrochimica Acta - Part A**, v. 55, n. 11, p. 2195–2205, 1999.

G1. Disponível em: <<https://g1.globo.com/economia/noticia/2020/04/21/barril-do-petroleo-brent-cai-para-menos-de-us-20-nivel-mais-baixo-desde-2001.ghtml>>. Acesso em: 10 fev. 2021.

GERPEN, J. VAN; SHANKS, B.; PRUSKO, R.; CLEMENTS, D. Biodiesel Production Technology. **Subcontractor Report**, v. 87, n. July, p. 3170–3175, 2004.

GOLDENBERG, J. Pesquisa e desenvolvimento na área de energia. **São Paulo em Perspectiva**, v. 14, n. 3, p. 91–97, 2000.

HAGIYA, K.; MATSUI, M.; KIMURA, Y.; AKAHAMA, Y. The crystal data and stability of calcite III at high pressures based on single-crystal X-ray experiments. **Journal of Mineralogical and Petrological Sciences**, v. 100, n. 1, p. 31–36, 2005.

HAN, Y. S.; HADIKO, G.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M. Effect of flow rate and CO₂ content on the phase and morphology of CaCO₃ prepared by bubbling method. **Journal of Crystal Growth**, v. 276, n. 3–4, p. 541–548, 2005.

HARSHA HEBBAR, H. R.; MATH, M. C.; YATISH, K. V. Optimization and kinetic study of CaO nano-particles catalyzed biodiesel production from Bombax ceiba oil. **Energy**, v. 143, p. 25–34, 2018.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Inorganic Chemistry**. Fourth ed. Pearson, p. 1003, p. 1126–1127, 2012.

IIZUKA, T.; HATTORI, H.; OHNO, Y.; SOHMA, J.; TANABE, K. Basic sites and reducing sites of calcium oxide and their catalytic activities. **Journal of Catalysis**, v. 22, p. 130–139, 1971.

KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis. **Catalysis Today**, v. 50, p. 285–298, 1999.

KESIĆ, Z.; LUKIĆ, I.; BRKIĆ, D.; ROGAN, J.; ZDUJIĆ, M.; LIU, H.; SKALA, D. Mechanochemical preparation and characterization of CaO·ZnO used as catalyst for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 427–428, p. 58–65, 2012.

KESSERWAN, F.; AHMAD, M. N.; KHALIL, M.; EL-RASSY, H. Hybrid CaO/Al₂O₃ aerogel as heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, v. 385, p. 123834, 2020.

KHACHANI, M.; EL HAMIDI, A.; HALIM, M.; ARSALANE, S. Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 5, n. 2, p. 615–624, 2014.

KIJEŃSKI, J.; KIJEŃSKI, J.; ZIELIŃSKI, B.; ZADROŻNY, R.; MALINOWSKI, S. A new method for poisoning surface active sites: adsorption of hammett indicators. **Journal of the Research Institute for Catalysis**, v. 27, n. 3, p. 145–156, 1979.

KLEIN, C.; HURLBUT JR, C. S. **Manual of mineralogy**. 21st ed. New York, 1993.

KNOTHE, G. Biodiesel: Current trends and properties. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 11–12, p. 714–720, 2010.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, J. **The Biodiesel Handbook**. 2nd ed. Illinois, 2010.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, 2017.

KONTOYANNIS, C. G.; VAGENAS, N. V. Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy. **Analyst**, v. 125, n. 2, p. 251–255, 2000.

KOUZU, M.; HIDAKA, J. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO : A review. **Fuel**, v. 93, p. 1–12, 2012.

KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste cooking oil - An economical source for biodiesel: A review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 9, p. 2901–2913, 2006.

LANI, N. S.; NGADI, N.; INUWA, I. M. New route for the synthesis of silica-supported calcium oxide catalyst in biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 156, p. 1266–1277, 2020.

LEE, H. V.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; HUSSEIN, M. Z.; YUNUS, R. Transesterification of jatropa oil with methanol over Mg-Zn mixed metal oxide catalysts. **Energy**, v. 49, n. 1, p. 12–18, 2013.

Lei nº 9.478. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9478.htm>. Acesso em: 10 fev. 2021.

Lei nº 11.097. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 13 jul. 2021.

LI, H.; WANG, Y.; MA, X.; WU, Z.; CUI, P.; LU, W.; LIU, F.; CHU, H.; WANG, Y. A novel magnetic CaO-based catalyst synthesis and characterization: Enhancing the catalytic activity and stability of CaO for biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, 2019.

LÓPEZ MARZO, A. M.; PONS, J.; MERKOÇI, A. Extremely fast and high Pb²⁺ removal capacity using a nanostructured hybrid material. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 23, p. 8766–8772, 2014.

MAO, Y.; SIDERS, P. D. Molecular Hartree–Fock model of calcium carbonate. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 419, n. 1–3, p. 173–184, 8 dez. 1997.

MARINKOVIĆ, D. M.; STANKOVIĆ, M. V.; VELIČKOVIĆ, A. V.; AVRAMOVIĆ, J. M.; MILADINOVIĆ, M. R.; STAMENKOVIĆ, O. O.; VELJKOVIĆ, V. B.; JOVANOVIĆ, D. M. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 1387–1408, 2016.

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.

MENDOZA, O.; TOBÓN, J. I. An alternative thermal method for identification of pozzolanic activity in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /pozzolan pastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 114, n. 2, p. 589–596, 2013.

MMA. Disponível em: <<https://www.mma.gov.br>>. Acesso em: 10 fev. 2021.

MIRGHIASI, Z.; BAKHTIARI, F.; DAREZERESHKI, E.; ESMAEILZADEH, E. Preparation and characterization of CaO nanoparticles from $\text{Ca}(\text{OH})_2$ by direct thermal decomposition method. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 1, p. 113–117, 2014.

MONTEIRO, M. A. F. Investigação Fotoluminescente de Sistemas Contendo Alumina Dopada com Íons Terras Raras: Preparados Pelos Métodos Cerâmico, Combustão e Pechini. São Paulo, Programa de Pós-graduação em Química - Área Química Inorgânica da Universidade de São Paulo, 2005. Dissertação de mestrado.

MULDER, J. DE. The protocol on strategic environmental assessment: a matter of good governance. **Review of European Community and International Environmental law**, v. 20, n. 3, p. 232–247, 2011.

NAVEENKUMAR, R.; BASKAR, G. Biodiesel production from Calophyllum inophyllum oil using zinc doped calcium oxide (Plaster of Paris) nanocatalyst. **Bioresource Technology**, v. 280, p. 493–496, 2019.

NEGM, N. A.; ZAHRAN, M. K.; ABD ELSHAFY, M. R.; AIAD, I. A. Transformation of Jatropha oil to biofuel using transition metal salts as heterogeneous catalysts Nabel. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 16–21, 2018.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531–537, 2000.

PASUPULETY, N.; GUNDA, K.; LIU, Y.; REMPEL, G.L.; NG, F.T.T. Production of biodiesel from soybean oil on $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ solid base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 452, p. 189–202, 2013.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. ET AL. Biodiesel: An overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6 B, p. 1313–1330, 2005.

QI, D. H.; LEE, C. F. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel-diesel blends. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 504–507, 2014.

RABIE, A. M.; SHABAN, M.; ABUKHADRA, M.R.; HOSNY, R.; AHMED, S. A.; NEGM, N. A. Diatomite supportes by CaO/MgO nanocomposite as heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. **Journal of Molecular Liquids**, v. 279, p. 224–231, 2019.

RAHMAN, M. A.; HALFAR, J.; SHINJO, R. X-Ray Diffraction Is a Promising Tool to Characterize Coral Skeletons. **Advances in Materials Physics and Chemistry**, v. 03, n. 01, p. 120–125, 2013.

REIG, F. B.; ADELANTADO, J. V. G.; MOYA MORENO, M. C. M. FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples. **Talanta**, v. 58, n. 4, p. 811–821, 2002.

ROSCHAT, W.; PHEWPHONG, S.; KAEWPUANG, T.; PROMARAK, V. Synthesis of glycerol carbonate from transesterification of glycerol with dimethyl carbonate catalyzed by CaO from natural sources as green and economical catalyst. **Materials Today**, v. 5, n. 6, p. 13909–13915, 2018.

SANI, Y. M.; DAUD, W. M. A. W.; ABDUL AZIZ, A. R. Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 140–161, 2014.

SEMWAL, 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.

SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; AQUINO, J. M. F. B.; FERNANDES, V. J.; ARAUJO, A. S. Acid properties of the HZSM-12 zeolite with different Si/Al ratio by thermo-programmed desorption. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, n. 3, p. 783–791, 2004.

SILVA, C. E.; CARRÃO-PANIZZI, M. C.; MANDARINO, J. M. G.; OLIVEIRA, M. A.; LEITE, R. S.; OLIVEIRA, G. B. A.; MOREIRA, A. A.; SANTOS, H. M. C.; MÔNACO, A. P. A. Avaliação de ácido graxo da soja: grão inteiro, casca, cotilédones e hipocótilo. **Embrapa-soja: Documentos**, p. 3–6, 2012.

SILVA, C. L. M. Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol. Campinas, Programa de Pós-graduação em Química - Área de Química Inorgânica da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2005.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000.

SINGH, K.; KUMAR, S. P.; BLÜMICH, B. Monitoring the mechanism and kinetics of a transesterification reaction for the biodiesel production with low field ^1H NMR spectroscopy. **Fuel**, v. 243, p. 192–201, 2019.

STAUDIGEL, P. T.; SWART, P. K. Isotopic behavior during the aragonite-calcite transition: Implications for sample preparation and proxy interpretation. **Chemical Geology**, v. 442, p. 130–138, 2016.

STEFANIS, E.; PANAYIOTOU, C. Study of the Photochemical Stability of Paper Deacidified with Dispersions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Nanoparticles in Alcohols. **Restaurator**, v. 29, n. 2, p. 125–138, 2008.

SURESH, R.; PONNUSWAMY, V.; MARIAPPAN, R.; SENTHIL KUMAR, N. Influence of substrate temperature on the properties of CeO_2 thin films by simple nebulizer spray pyrolysis technique. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 437–445, 2014.

TAGLIERI, G.; MONDELLI, C.; DANIELE, V.; PUSCEDDU, E.; SCOCCIA, G. Synthesis, Textural and Structural Properties of Calcium Hydroxide Nanoparticles in Hydro-Alcoholic Suspension. **Advances in Materials Physics and Chemistry**, v. 4, n. 3, p. 50–59, 2014.

TAKEO, O. Thermal analysis — review and prospect. **Thermochimica Acta**, v. 355, n. 1–2, p. 35–42, 2000.

TORRES, E. A.; Santos, D. C.; Souza, D. V. D.; Peixoto, L. B.; França, T. Ensaio de motores estacionários do ciclo diesel utilizando óleo diesel e biodiesel (B100). **SCIELO Proceedings – Encontro de Energia no Meio Rural**, p. 10, 2006.

URIOSTE, D.; CASTRO, M. B. A.; BIAGGIO, F. C.; DE CASTRO H. F. Síntese de padrões cromatográficos e estabelecimento de método para dosagem da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel a partir do óleo de babaçu. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 407–412, 2008.

VUJUCIC, DJ.; COMIC, D.; ZARUBICA, A.; MICIC, R.; BOSKOVIC, G. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. **Fuel**, v. 89, n. 8, p. 2054–2061, 2009.

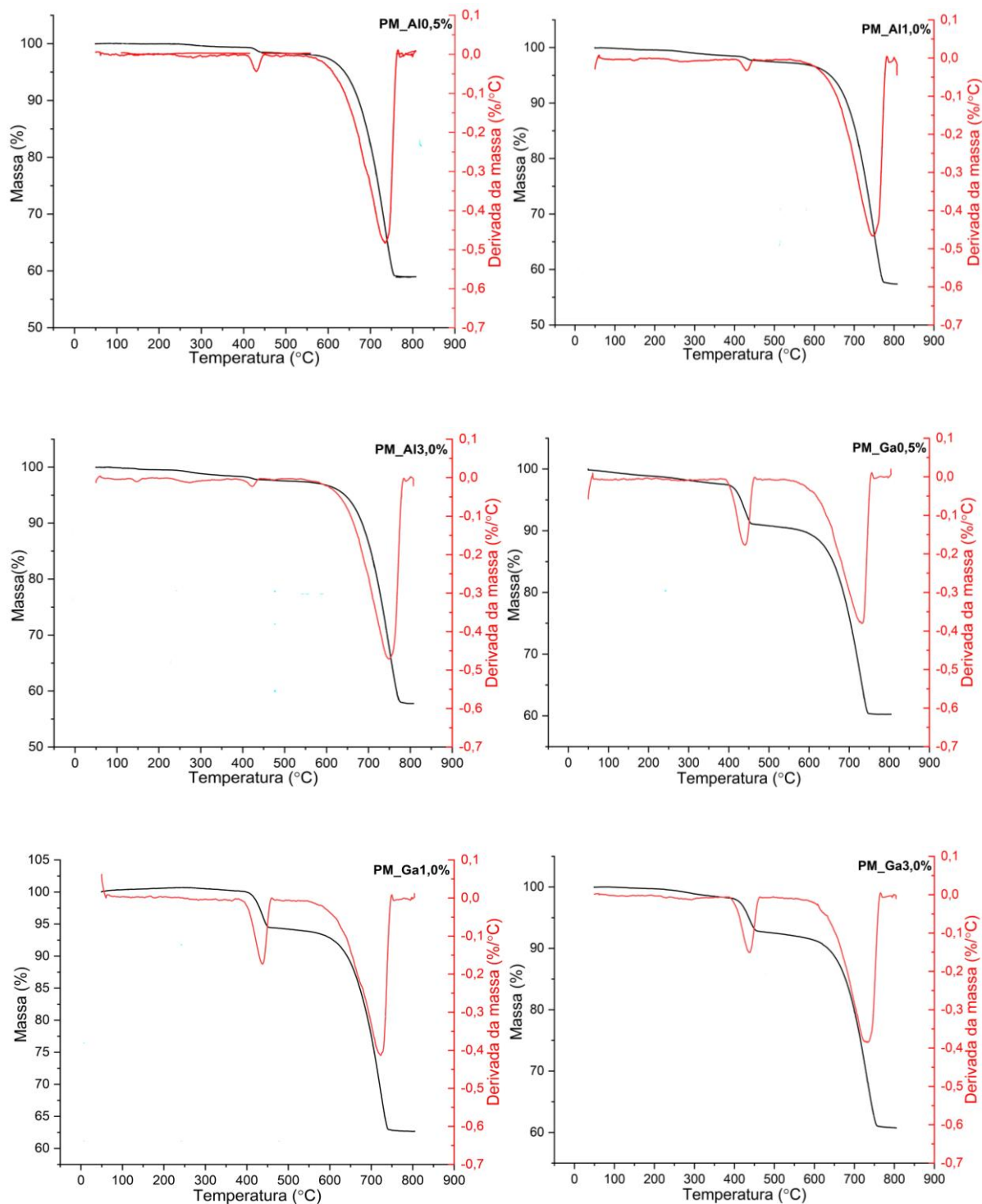
ZABETI, M.; WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 6, p. 770–777, 2009.

ZHANG, S. A new nano-sized calcium hydroxide photocatalytic material for the photodegradation of organic dyes. **RSC Advances**, v. 4, n. 31, p. 15835–15840, 2014.

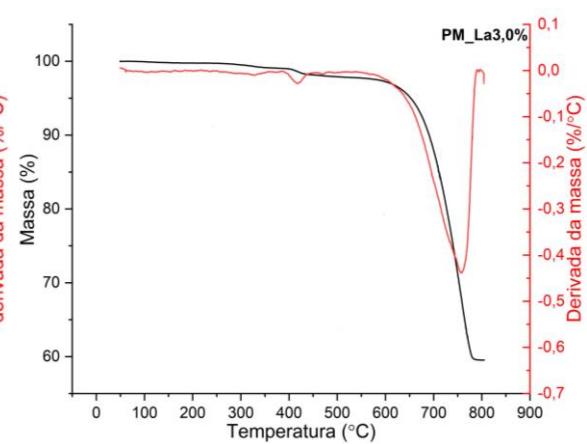
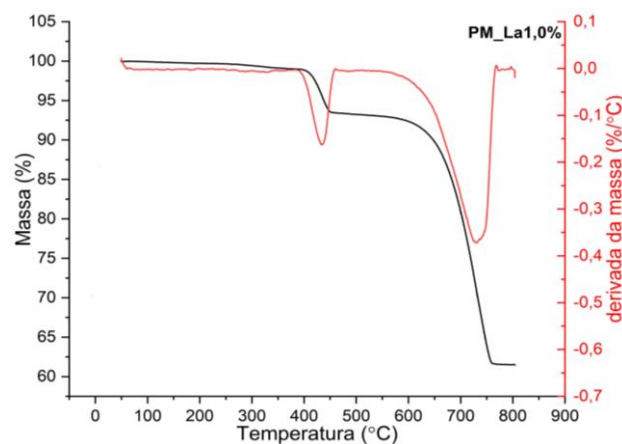
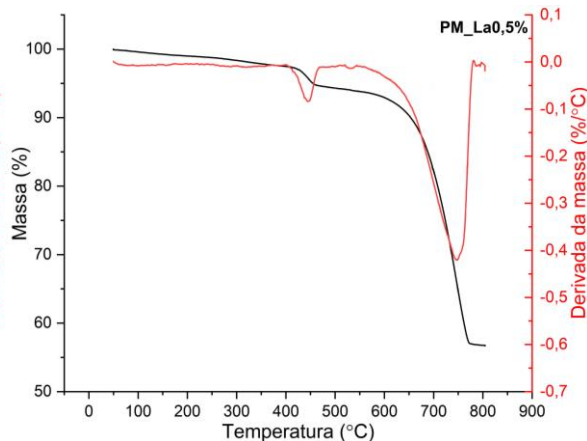
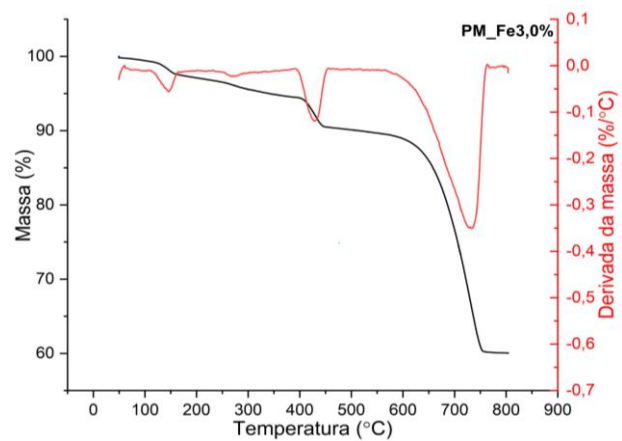
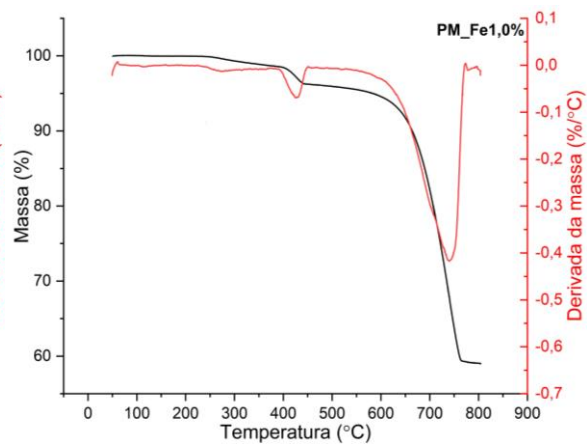
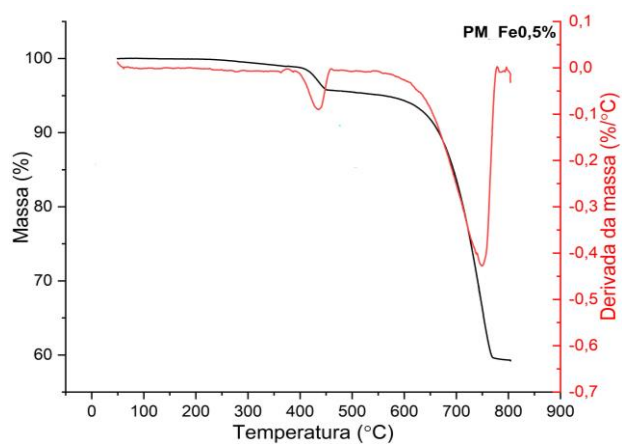
ZHANG, W.; CHENG, C. Y.; PRANOLO, Y. Investigation of methods for removal and recovery of manganese in hydrometallurgical processes. **Hydrometallurgy**, v. 101, n. 1–2, p. 58–63, 2010.

ZHOU, G. T.; YAO, Q. Z.; NI, J.; JIN, G. Formation of aragonite mesocrystals and implication for biomineralization. **American Mineralogist**, v. 94, n. 2–3, p. 293–302, 2009.

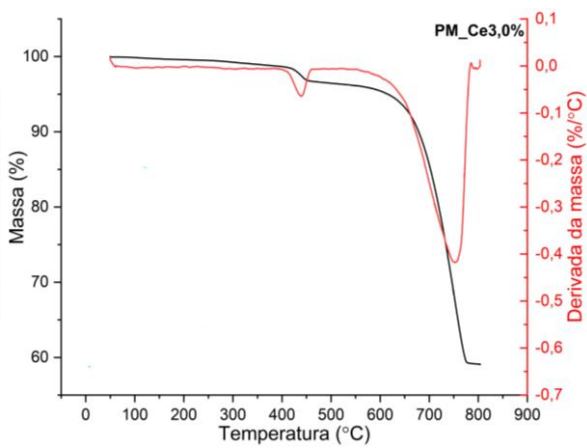
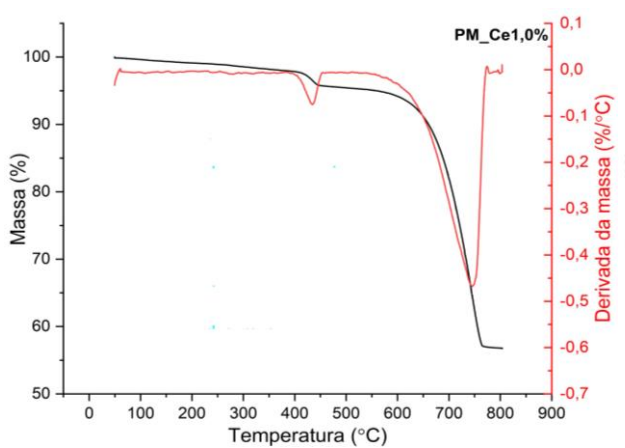
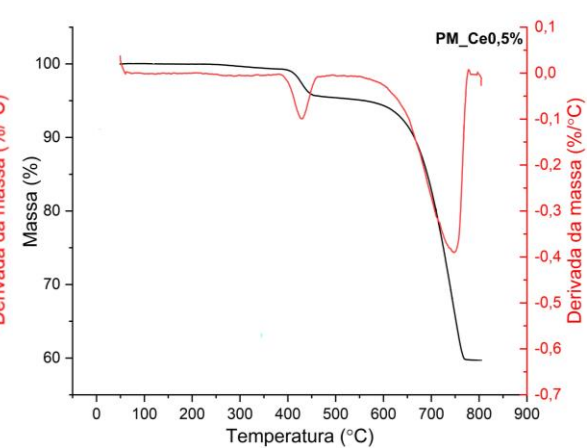
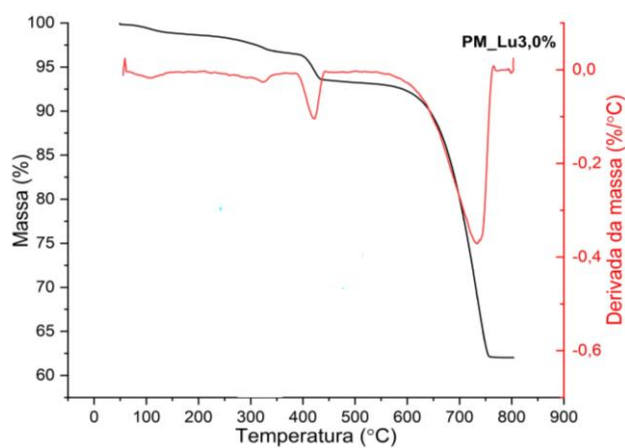
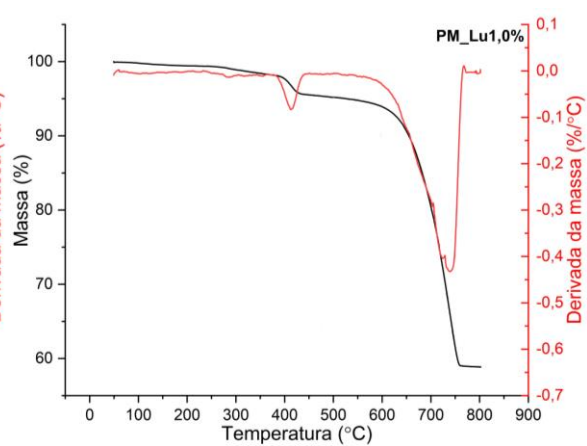
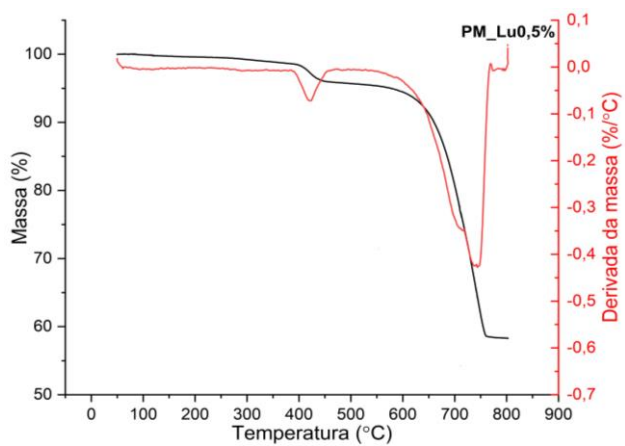
APÊNDICE A - Curvas de TG (Preto) e DTG (Vermelho) dos PMs modificados com metais trivalentes (Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}), metais divalentes (Mn^{2+} , Zn^{2+}) e metais da série dos lantanídeos (La^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} e Yb^{3+}).



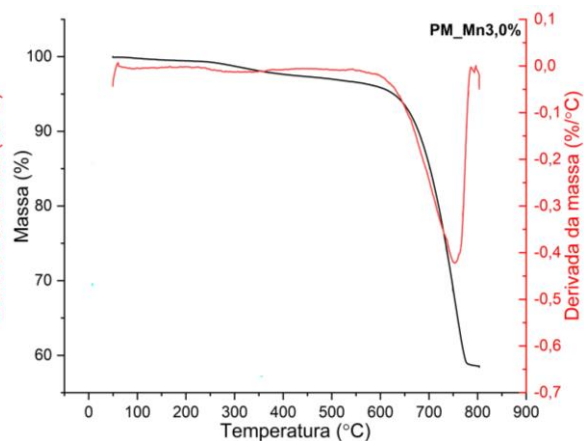
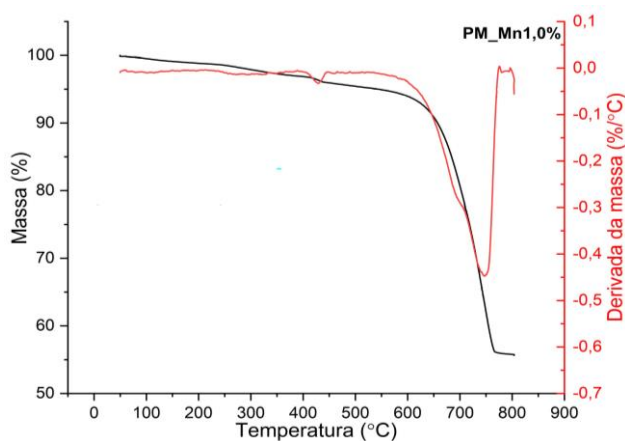
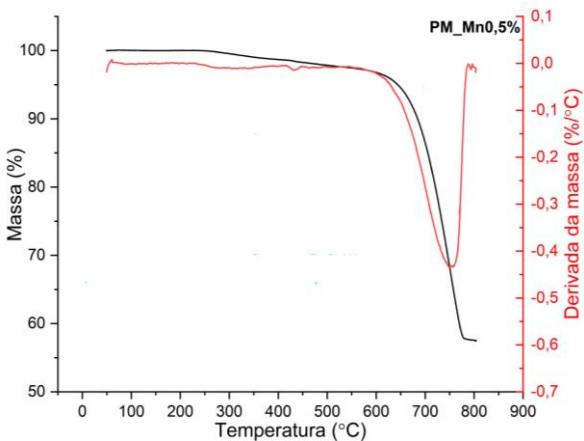
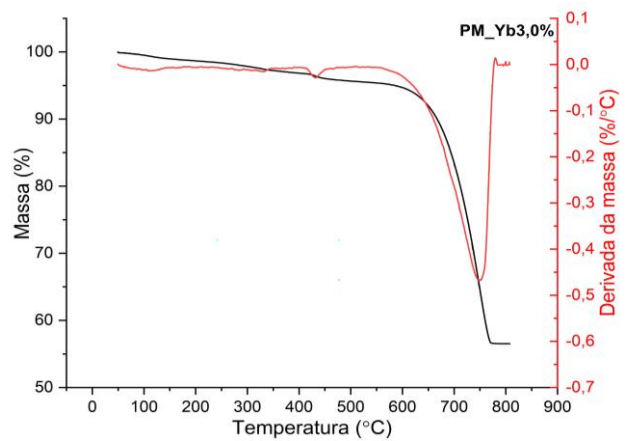
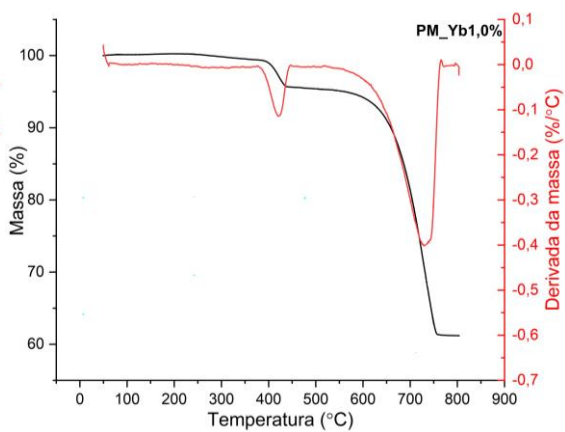
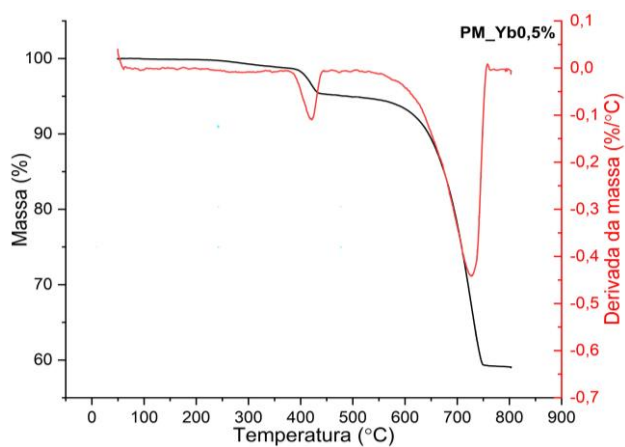
Fonte: Elaborado pelo autor.



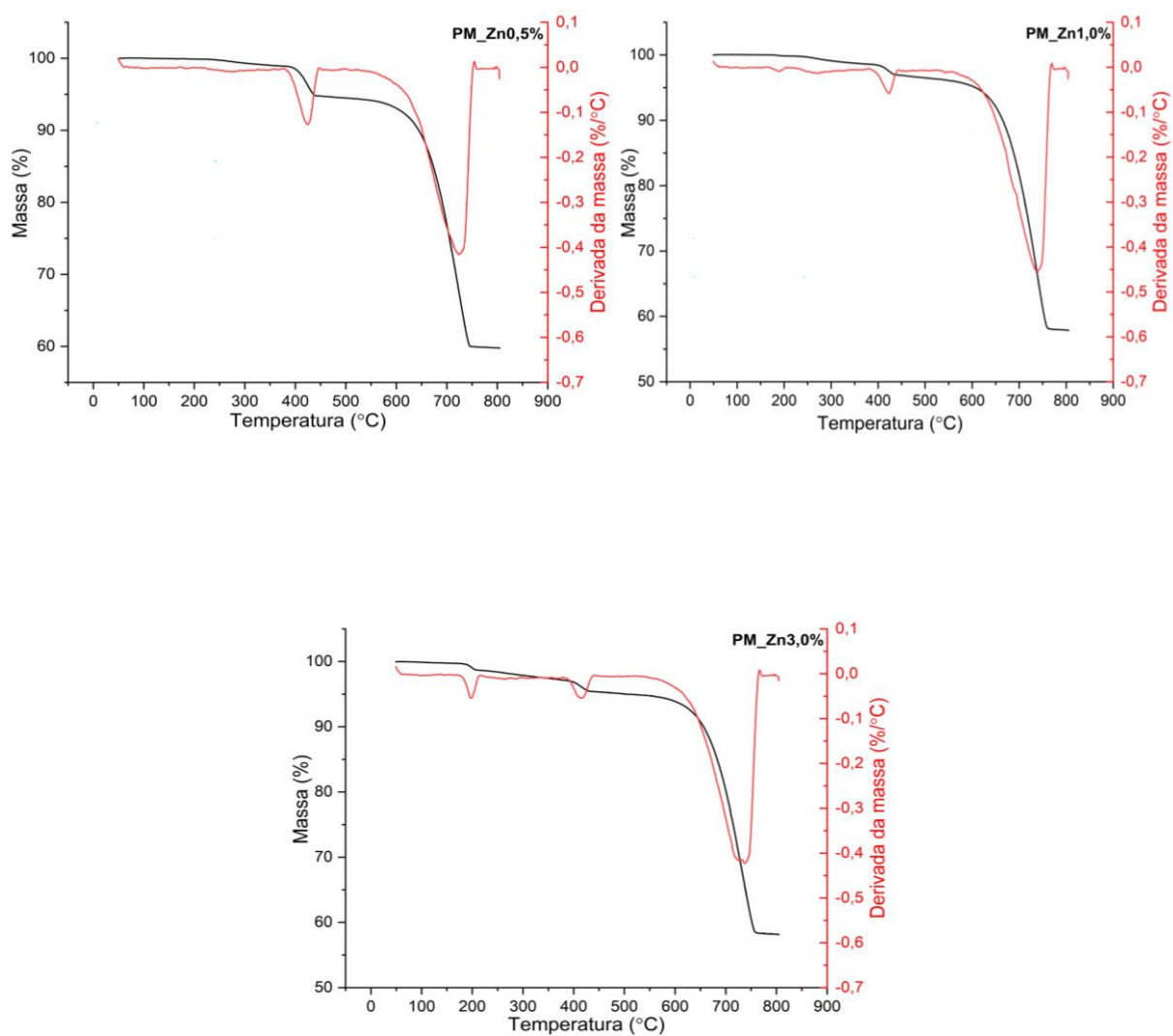
Fonte: Elaborado pelo autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.