



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MAURO HENRIQUE ALMEIDA TAVARES

**OBTENÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA
REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

São Luís
2010

MAURO HENRIQUE ALMEIDA TAVARES

**OBTENÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA
REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel

São Luís
2010

Tavares, Mauro Henrique Almeida

Obtenção de catalisadores heterogêneos para reação de transesterificação/ Mauro Henrique Almeida Tavares. – São Luís, 2010.

81 f.

Orientador: Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel
Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação
em Química, Universidade Federal do Maranhão, 2010.

1. Biodiesel. 2. Óleo de babaçu – catalisador heterogêneo
- Transesterificação. I. Título.

CDU 662.756.3

MAURO HENRIQUE ALMEIDA TAVARES

**OBTENÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA
REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Maranhão como parte
dos requisitos necessários para obtenção do
título de Mestre em Química Analítica.

Aprovada em: / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel (Orientador)
Departamento de Química - UFMA

Prof. Dr. Joacy Batista de Lima
Departamento de Química - UFMA

Prof. Dr. José Hilton Gomes Rangel
Departamento de Química – IFMA

Dedico este trabalho aos meus queridos pais Sued T. Tavares e Therezinha de Jesus M. A. Tavares, pelo amor, carinho, dedicação e ensinamentos durante todas as etapas da minha vida.

A minha amada esposa Maria do Socorro B. Tavares que esteve ao meu lado me dando amor e apoio nesta etapa de minha vida acadêmica.

Aos meus filhos Rafael Vinícius B. Tavares e Raíssa B. Tavares, por serem tão especiais em minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus que sempre esteve ao meu lado dando Força e Sabedoria.

Aos meus pais Sued T. Tavares e Therezinha de Jesus M. A. Tavares, pelo apoio durante toda minha vida.

A minha esposa Maria do Socorro B. Tavares e meus filhos Rafael Vinícius B. Tavares e Raíssa B. Tavares, que estão sempre ao meu lado em todos os momentos.

A minha madrinha Maria José Pereira, por todo carinho dedicado ao longo da minha vida.

A todos os meus familiares que de alguma forma contribuíram para a minha formação.

Ao Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel, pela orientação, paciência, amizade e por todos os ensinamentos e sugestões na realização deste trabalho.

A família do Núcleo de Biodiesel: Ângela, Aparecida, Antonio Carlos, Alexandre, Augusto, Cássio, Débora, Djavania, Geise, Gisele, Hilton, Neto, Jéssica, João, Jonas, Junior, Juliana, Karlene, Kedma, Kiany, Luzenir, Marcelle, Maya, Mitchell, Natália, Natividade, Prof. Fernando, Profa. Kátia, Prof. Sávio, Prof. Thomas, Regina, Renata, Renilma, Rógenes, Romário, Rosane, Sandro, Sergiane, Sérgio, Silmara, Sinara e Vanderson, por todos os momentos vividos juntos.

As minhas amigas Adriana, Djavania, Karlene, Maria da Natividade, Marilda, Rosane e Sinara, meus sinceros agradecimentos pelo essencial apoio na realização deste trabalho.

Aos professores, funcionários, serventes da UFMA, pelo agradável convívio.

“Apesar dos nossos defeitos, precisamos enxergar que somos pérolas únicas no teatro da vida e entender que não existem pessoas de sucesso e pessoas fracassadas. O que existem são pessoas que lutam pelos seus sonhos ou desistem deles.”

Augusto Cury

RESUMO

O biodiesel é obtido principalmente via catálise homogênea, entretanto esse processo apresenta algumas desvantagens como saponificação dos ésteres e a dificuldade de separação do catalisador dos produtos formados. Neste trabalho, foram preparados catalisadores cerâmicos a partir da aplicação do revestimento superficial, em escala nanométrica, de BaO, CaO e MgO em alumina comercial, na perspectiva de melhorar a atividade catalítica desses materiais na reação de transesterificação, principalmente de triglicerídeos. Os catalisadores foram obtidos a partir da modificação da superfície da alumina usando-se uma técnica combinada entre sol-gel e precursores poliméricos. Os catalisadores obtidos foram caracterizados pelas técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Óptica, Difração de raios X e Análise de adsorção de gás. O revestimento superficial em escala nanométrica foi observado somente em algumas partículas do suporte. Observou-se que as características do suporte são fundamentais para a obtenção dos catalisadores para a reação de transesterificação de óleo de babaçu, no que diz respeito à conversão e processamento. Os catalisadores de alumina com BaO, CaO e MgO apresentaram atividade catalítica para produção de biodiesel. Em pequenas quantidades, o catalisador com bário apresentou melhor conversão de óleo em biodiesel. Porém, com 5 % de catalisador em relação ao óleo, todos os catalisadores apresentaram rendimento acima de 90 %. Desta forma, esses catalisadores mostraram-se eficientes para reação de transesterificação de óleo de babaçu para produção de biodiesel.

Palavras-chave: biodiesel, óleo de babaçu, catalisador heterogêneo

ABSTRACT

The biodiesel is produced mainly via homogeneous catalysis, however this process presents some disadvantages such as saponification of esters and the difficulty of separating the catalyst of the formed products. In this work ceramic catalysts were prepared from the application of the surface coating, nanometrics, BaO, CaO and MgO in commercial alumina, in order to improve the catalytic activity in the transesterification reaction, mainly triglycerides. The catalysts were obtained from the surface modification of alumina using a combined technique between sol-gel and polymeric precursors. The obtained catalysts were characterized by Infrared Spectroscopy techniques with Fourier Transform, Scanning Electron Microscopy, Electronic, Optical Microscopy, X-rays Diffraction and Analysis of gas adsorption. The coating in nanometric was observed in only a few particles of support. It was observed that the characteristics of support are essential to obtaining the catalysts for the reaction transesterification of babassu oil, as regards the conversion and processing. The catalysts of alumina with BaO, CaO and MgO showed catalytic for the production of biodiesel. However, with 5 % catalyst in reaction to oil, all catalysts have income above 90 %. Thus, the catalysts were effective for the transesterification of babassu oil for the production of biodiesel.

Keywords: biodiesel, babassu oil, heterogeneous catalyst.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	- Esquema do mecanismo geral da reação catalítica.....	19
Figura 2.2	- Reação de esterificação.....	23
Figura 2.3	- Mecanismo para a reação de esterificação.....	24
Figura 2.4	- Reação de transesterificação.....	25
Figura 2.5	- Reação de transesterificação de triglicerídeos com um álcool primário.....	25
Figura 2.6	- Tamanho e composição médios de frutos do babaçu.....	26
Figura 2.7	- Mecanismo de transesterificação de óleos vegetais por catálise alcalina.....	29
Figura 2.8	- Reação de saponificação do éster formado.....	30
Figura 2.9	- Reação de neutralização dos ácidos graxos livres.....	30
Figura 2.10	- Mecanismo da transesterificação de óleo vegetal por catálise ácida.....	32
Figura 2.11	- Reação de hidrólise do triglicerídeo produzindo ácido carboxílico.....	33
Figura 2.12	- Esquema de obtenção de catalisadores por encapsulamento....	38
Figura 2.13	- Reações químicas envolvidas no método Pechini.....	38
Figura 4.1	- Esquema de obtenção de biodiesel.....	46
Figura 5.1	- Distribuição de tamanho das partículas de Alumina tabular.....	50
Figura 5.2	- Micrografias (MEV) das partículas de Alumina tabular.....	50
Figura 5.3	- Micrografias (MEV) das partículas de alumina A16.....	51
Figura 5.4	- Micrografias (MEV) das partículas de alumina APCG.....	51
Figura 5.5	- Espectro de FTIR para as resinas de bário, cálcio e magnésio.....	53

Figura 5.6	- Imagens de microscopia óptica da alumina recoberta com a resina polimérica de bário.....	54
Figura 5.7	- Imagens de microscopia óptica da alumina modificada com bário.....	54
Figura 5.8	- Imagens de microscopia óptica da alumina modificada com cálcio.....	55
Figura 5.9	- Imagens de microscopia óptica da alumina modificada com magnésio.....	55
Figura 5.10	- Espectro de FTIR para a alumina pura e modificada com bário, cálcio e magnésio.....	56
Figura 5.11	- Padrão de difração de raios X para a alumina pura.....	57
Figura 5.12	- Padrão de difração de raios X para a alumina pura (a) e alumina modificada com 5 % de bário (b).....	57
Figura 5.13	- Padrão de difração de raios X para a alumina pura (a), alumina modificada com 5 % de cálcio (b) e alumina modificada com 5 % de magnésio (c).....	58
Figura 5.14	- Micrografias (MEV) da alumina pura.....	59
Figura 5.15	- Micrografias (MEV) da alumina modificada com 5 % de bário.....	60
Figura 5.16	- Micrografias (MEV) da alumina modificada com 5 % de cálcio.....	61
Figura 5.17	- Micrografias (MEV) da alumina modificada com 5 % de magnésio...	62
Figura 5.18	- Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ da alumina pura e das aluminas modificadas.....	64
Figura 5.19	- Distribuição de tamanho de poros para a alumina pura e para as aluminas modificadas.....	65
Figura 5.20	- Conversão de óleo em ésteres catalisada pela alumina modificada com 5 % de bário.....	66
Figura 5.21	- Variação da conversão de óleo em ésteres com o reuso do catalisador.....	67
Figura 5.22	- Cromatograma do biodiesel metílico de babaçu utilizando como catalisador alumina modificada com bário com 16h de reação	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	- Principais especificações do biodiesel.....	22
Tabela 2.2	- Composição do óleo de babaçu.....	27
Tabela 2.3	- Características físico-químicas do óleo de babaçu.....	28
Tabela 4.1	- Reagentes: Pureza e Fabricante.....	43
Tabela 5.1	- Análises físico-químicas do óleo de babaçu.....	49
Tabela 5.2	- Principais vibrações das resinas precursoras poliéster.....	52
Tabela 5.3	- Propriedades texturais da alumina pura e das aluminas modificadas.....	63
Tabela 5.4	- Rendimento das reações de transesterificação de óleo de babaçu com metanol.....	68

LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASSEMA – Associação em Áreas de Assentamento no Estado do Maranhão

ASTM – American Society for Testing and Materials

BET –Brunauer, Emmett, Teller

BJH –Barrett, Joyner, Halenda

CG-DIC – Cromatografia à Gás com Detector de Ionização em chama

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

FTIR – Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

ISO – Internacional Organization for Standardization

JCPDS – Centro Internacional para dados de Difração

LAPQAP – Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo

MEV – Micrografia Eletrônica de Varredura

SMAOFD – Standard Methods of the Analysis of Oil, Fats and Derivates

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1 Catálise.....	18
2.2 Alumina	20
2.3 Biodiesel	20
2.3.1 Processos de Obtenção de Biodiesel.....	22
2.3.1.1 Craqueamento.....	22
2.3.1.2 Esterificação.....	23
2.3.1.3 Transesterificação	24
2.4 Babaçu	26
2.5 Catalisadores Empregados na Produção de Biodiesel.....	28
2.5.1 Catálise homogênea alcalina em reação de transesterificação.....	29
2.5.2 Catálise homogênea ácida em reação de transesterificação	31
2.5.3 Catálise heterogênea em reação de transesterificação.....	34
2.6 Obtenção de Catalisadores Sólidos	37
3 OBJETIVOS.....	39
3.1 Geral	40
3.2 Específicos	40
4 METODOLOGIA	41
4.1 Equipamentos e Materiais	42
4.2 Reagentes	43
4.3 Análises da Qualidade do Óleo e do Biodiesel.....	43
4.4 Escolha do Suporte.....	44
4.5 Obtenção e Caracterização das Resinas Precursoras de Ca, Ba e Mg	44
4.6 Obtenção e Caracterização dos Catalisadores.....	45
4.7 Aplicação dos Catalisadores em Reação de Transesterificação	46
4.8 Análises Cromatográficas dos Ésteres Metílicos de Babaçu.....	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 Análises físico-químicas do Óleo de Babaçu.	49

5.2 Seleção do Suporte Catalítico	49
5.3 Caracterização das Resinas Precursoras de Ca, Ba e Mg	52
5.4 Caracterização da Alumina Modificada com Ca, Ba e Mg	53
5.4.1 Microscopia óptica.....	54
5.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho	55
5.4.3 Difração de raios X	56
5.4.4 Microscopia eletrônica de varredura	58
5.4.5 Análise de superfície	62
5.5 Aplicação dos Catalisadores na Reação de Transesterificação	65
6 CONCLUSÃO	70
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
REFERÊNCIAS	73

1

INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel tem crescido de forma exponencial nos últimos anos no Brasil. Seguindo essa tendência, em breve haverá uma grande necessidade de catalisadores eficientes principalmente para produção desses biocombustíveis.

No processo de transesterificação de triacilglicerídeos são utilizados catalisadores homogêneos, os quais não são recuperados no final da reação, além de apresentarem outras desvantagens como, por exemplo, corrosão do reator (catálise ácida), saponificação no meio reacional (catálise básica) e baixa atividade para transesterificação usando-se alcoóis de massa molar mais elevada.

O interesse em substituir os catalisadores homogêneos por heterogêneos surge pelo fato de que estes últimos poderão ser reutilizados no processo reduzindo os custos de produção, porém, esses sólidos apresentam menor atividade catalítica quando comparados aos seus similares homogêneos em reações de transesterificação. A catálise heterogênea possibilita o uso de alcoóis de elevado peso molecular, e em alguns casos, conseguem alcançar altos valores de conversão em sistemas, nos quais catalisadores homogêneos são inativos.

Na literatura científica pode ser encontrada uma série de trabalhos sobre a influência de catalisadores na reação de transesterificação. Um dos trabalhos pioneiros foi publicado em 1946 no *Journal of the American Chemical Society* (PEPPARD et al., 1946). Durante a segunda metade do século XX e início deste século, aumentou-se significativamente o interesse pela busca de novos catalisadores para reações de transesterificação (BADER; CUMMINGS; VOGEL, 1951; SMITH, 1964; PRU & ZAJIC, 1970; GEORGE & PORTER, 1986; SILER-MARINKOVIC & TOMASEVIC, 1998; BAUMHOF; MAZITSCHK; GIANNIS, 2001; SHAMSHUDDIN & NAGARAJU, 2007).

Sabe-se que as reações de transesterificação são versáteis quanto à catálise. Elas podem ocorrer sob a ação de catalisadores ácidos (ATAYA; DUBE; TERNAN, 2007) ou alcalinos (DI SERIO et al, 2006). Porém, os catalisadores alcalinos têm apresentado melhores resultados quanto à conversão e seletividade em reações de transesterificação (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

Desenvolveu-se este trabalho com o objetivo de obter novos materiais catalíticos a partir da aplicação de revestimento superficial em escala nanométrica em alumina, que podem atuar como catalisadores heterogêneos. Foram selecionados óxidos de metais alcalino-terrosos por apresentarem atividades

catalíticas em reações de transesterificação ou similares (MA & HANNA, 1999; WATKINS; LEE; WILSON, 2004) para modificar a superfície da alumina, que é um material cerâmico usado em diversas aplicações industriais por apresentar alta dureza e estabilidade química, apresentando-se em diversas formas alotrópicas (estruturais) sendo a mais estável a forma α -Al₂O₃, corundum, para tanto foi utilizado o método sol-gel (ATTIA et al., 2002), combinado com o método do precursor polimérico (PECHINI, 1967).

2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Catálise

Catálise é o estudo da mudança de velocidade de uma reação química devido à adição de uma substância (catalisador), que não é consumida no processo. O uso de catalisadores pode ser considerado como uma das variáveis (além da temperatura, pressão, composição e tempo de contato) que permite controlar a velocidade e direção de uma reação química (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de reação, mas não sofrem no processo modificação da sua natureza química e as reações conduzidas em presença de tais substâncias são chamadas reações catalíticas (CIOLA, 1981).

A adição de catalisador numa reação proporciona novos caminhos energeticamente mais favoráveis, pois diminui a energia de ativação aparente, aumentando assim a velocidade da reação.

As reações que envolvem catalisadores podem ser classificadas em: catálise homogênea - quando o catalisador e as substâncias envolvidas apresentam apenas uma fase e catálise heterogênea - quando o catalisador e as substâncias envolvidas apresentam mais de uma fase.

Na catálise heterogênea normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa. Para que ocorra a reação, um ou mais reagentes se difundem para a superfície do catalisador que então irá adsorvê-los. Esse transporte dos reagentes e produtos de uma fase para outros locais é um dos fatores dominantes que limitam a velocidade da reação. É importante entender a natureza desse transporte, a química na superfície, assim como a dispersão, que são as áreas mais importantes no estudo da catálise heterogênea. A difusão e a velocidade de reação para diversas reações na superfície dependem exclusivamente da constante de velocidade e da concentração dos reagentes (SMITH, 1999).

Em termos gerais, a reação catalítica heterogênea se processa da seguinte maneira: os reagentes sofrem difusão em fase gasosa ou líquida, depois suas moléculas são adsorvidas na superfície do catalisador onde se encontram os sítios ativos que vão processar a reação. Em seguida acontece uma adsorção dissociativa das moléculas dos reagentes na superfície do catalisador e posterior

difusão superficial formando produtos que serão desorvidos para o meio reacional, isso ocorre sucessivamente até consumir todas as moléculas dos reagentes encerrando assim o ciclo da reação (Figura 2.1).

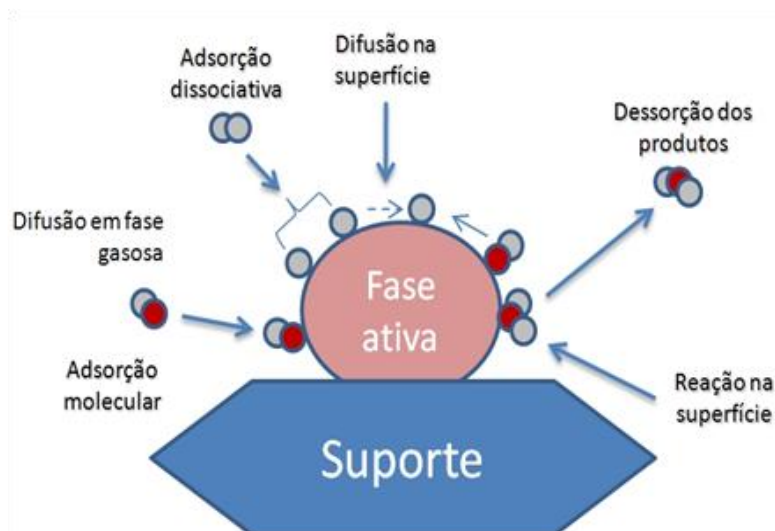


Figura 2.1 – Esquema do mecanismo geral da reação catalítica

Na obtenção de um catalisador geralmente realiza-se uma seleção entre diversas substâncias potenciais, em seguida usa-se um determinado método para sua síntese. Os métodos geralmente são compostos por várias operações unitárias, cuja ordenação e condições operatórias diferem de acordo com o tipo de catalisador desejado: catalisador mássico (toda a sua massa é constituída por substâncias ativas) ou catalisador suportado (apresenta um suporte sobre o qual se dispersa uma substância ativa) (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).

2.2 Alumina

As aluminas ativas ou de transição constituem uma classe de materiais de extrema importância a inúmeras reações catalíticas, podendo atuar como catalisador ou como suporte catalítico para outros metais (RODRIGUES & ZACHARIAS, 1993). Anualmente, são destinadas aproximadamente 4,5 milhões de toneladas métricas de alumina (cerca de 10 % da produção mundial) às aplicações tecnológicas. Em catálise, são utilizadas extensamente como suporte, permitindo a dispersão de vários tipos de fases ativas.

As aluminas também são conhecidas como catalisadores de várias reações como, a desidratação de etanol e a síntese de produtos de química fina.

Apresentando-se sob diferentes graus de hidratação, as aluminas podem ser obtidas com diferentes propriedades morfológicas e texturais, dependendo das condições empregadas durante a síntese do hidróxido precursor e do tratamento térmico de transformação deste hidróxido em uma alumina de transição (OBERLANDER, 1984).

As transformações entre as fases de alumina dependem fortemente dos precursores e do tratamento térmico usado na sua estabilização. A alumina existe em mais de quinze fases cristalográficas distintas, podendo passar por uma variedade de transições até atingir a estrutura mais estável em altas temperaturas $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser obtida através de um tratamento em temperaturas acima de 1200°C. O aquecimento causa desidratação e rearranjo, gerando uma série de aluminas de transição até se obter $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (DÖRRE & HÜBNER, 1984).

2.3 Biodiesel

De acordo com a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é qualquer “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”.

Segundo a Resolução N.º 7 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, biodiesel é um “Combustível composto de alquil-ésteres

de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais” (ANP, 2008).

Com a obrigatoriedade da adição do biodiesel ao diesel na matriz energética brasileira as grandes motivações para esse combustível estão relacionadas aos aspectos ambientais, sociais, econômicos.

O biodiesel tem as seguintes vantagens de acordo com relação ao aspecto técnico e ambiental: Destacam-se entre outros o fato de ser uma energia renovável, no Brasil a produção pode ser escolhida conforme a região devido a grande variedade de oleaginosas; possui teor médio de oxigênio em torno de 11 % apresentando número de cetano superior ao diesel; estabilidade oxidativa e térmica durante armazenagem; aumento da cetanagem; possui maior ponto de fulgor que o diesel convencional; sua utilização dispensa alteração nos motores; aumenta a lubricidade dos motores; baixas emissões de gases do efeito estufa e de particulados; ausência de compostos policíclicos aromáticos; não contém enxofre, responsável pelas chuvas ácidas (MEIRELLES, 2003).

As principais desvantagens quanto a utilização do biodiesel estão relacionadas ao subproduto gerado nos processos de produção, a destacar: o alto volume de glicerina produzida durante o processo, sabe-se que já existem estudos que buscam alternativas de aproveitamento do mesmo. A utilização desordenada das reservas florestais pode ocasionar a extinção de espécies da fauna e flora, ou ainda ao esgotamento das capacidades do solo.

De acordo com a ANP (2008), o biodiesel comercializado no Brasil deve apresentar uma série de especificações. Essas especificações apresentam caráter químico tais como teor de água, contaminação total, teor de ésteres e glicerina; e físico-química do tipo massa específica, viscosidade cinemática e ponto de fulgor.

A Tabela 2.1 apresenta as especificações do biodiesel B100, segundo a Resolução ANP nº 7, que serão exigidas para que esse produto seja aceito no mercado brasileiro.

Tabela 2. 1 – Principais especificações do biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx.	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342	-	EN 14103
Resíduo de carbono	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 - -	6584 -	- EN 14105 EN 14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 -	6584 -	- EN 14105
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	-	-	EN 14112

Fonte: ANP, 2008

2.3.1 Processos de Obtenção de Biodiesel

2.3.1.1 Craqueamento

O processo de craqueamento também é conhecido como pirólise. Nesse processo ocorre à conversão de uma substância em outra(s) por meio do aquecimento a temperaturas entre 450 e 850°C, na ausência de oxigênio. Em

algumas situações esse processo é auxiliado por um catalisador para a quebra das ligações, provocando assim a formação de moléculas menores (GHESTI, 2006).

A pirólise de gorduras tem sido investigada há mais de 100 anos, especialmente em países com pequenas reservas de petróleo. Catalisadores típicos para serem empregados na pirólise são o óxido de silício, SiO_2 , e o óxido de alumínio, Al_2O_3 (ARAÚJO, 2008).

O craqueamento catalítico de triglicerídeos forma uma série de hidrocarbonetos e alguns compostos oxigenados em menor quantidade (SUAREZ & MENEGHETTI, 2007). Essa mistura de substâncias pode ser classificada como biodiesel considerando-se o texto da Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, porém segundo a Resolução N.º 7 da ANP (2008), biodiesel é formado principalmente por ésteres alquílicos, sendo assim, os produtos do craqueamento de óleos vegetais não pode ser classificado como biodiesel.

2.3.1.2 Esterificação

As reações de esterificação e transesterificação têm sido estudadas por vários pesquisadores (SUPPES et al., 2004; ABREU et al., 2003; SUPPES et al., 2001; LUNA & SCHUCHARDT, 2001; CHEN & WANG, 2000). Esse interesse deve-se, principalmente, ao fato de que essas reações podem ser utilizadas na indústria de Química Fina e mais comumente, para obtenção de biocombustíveis (THOMPSON et al., 1997).

Na reação de esterificação, ácidos carboxílicos reagem com um álcool produzindo éster e água (Figura 2.2).

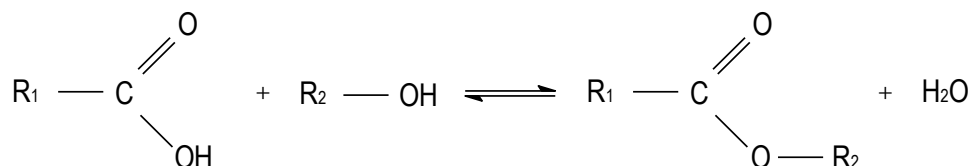


Figura 2.2 – Reação de esterificação

Geralmente, a reação de esterificação é catalisada por ácidos inorgânicos. A reação é reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta,

esterificação, quanto a reação inversa, hidrólise. Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, geralmente a água; ou utilizar um excesso de um dos reagentes, comumente o álcool.

O processo de esterificação ocorre mais prontamente com alcoóis de baixo peso molecular. O mecanismo desse tipo de reação catalisada por ácido envolve inicialmente a protonação do ácido carboxílico, originando um carbocátion que, em seguida, é atacado por uma molécula de álcool, com conseqüente liberação do próton do grupo hidroxila do álcool, ligando-se ao grupo OH do ácido carboxílico. Em seguida, ocorre a liberação de H_2O e, um próton é liberado, regenerando o catalisador e produzindo o éster. A Figura 2.3 ilustra esse processo, onde R_1 e R_2 representam os radicais alquias.

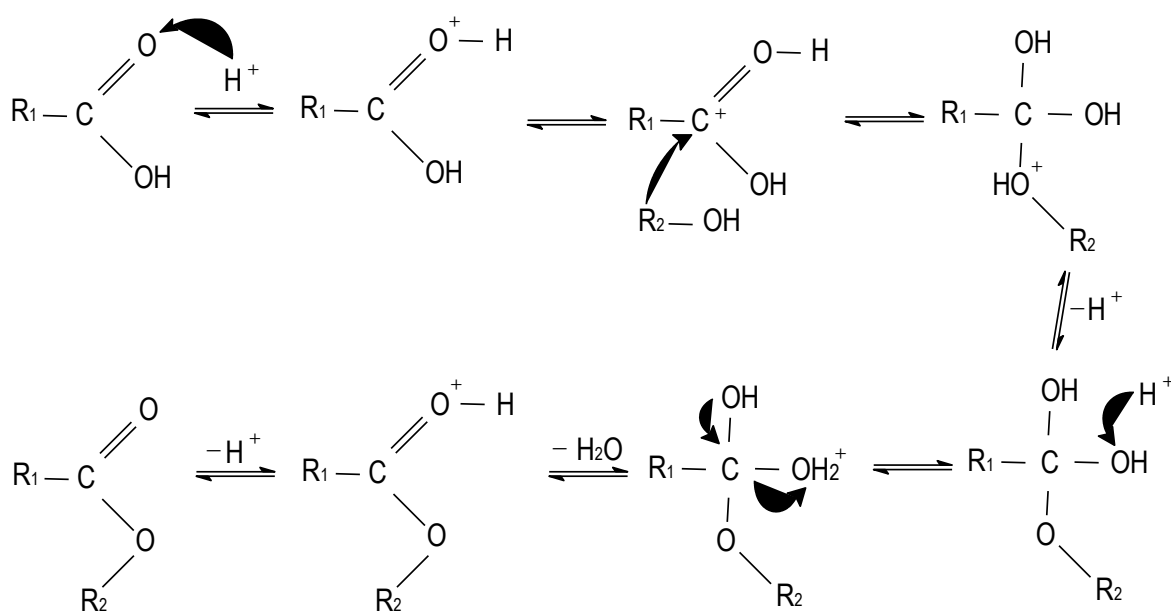


Figura 2.3 – Mecanismo para a reação de esterificação

2.3.1.3 Transesterificação

Na reação de transesterificação tem-se inicialmente um éster que reage com um álcool produzindo outro éster e álcool distintos dos reagentes iniciais (Figura 2.4). Na reação genérica, R_1 , R_2 e R_3 representam os radicais alquias.

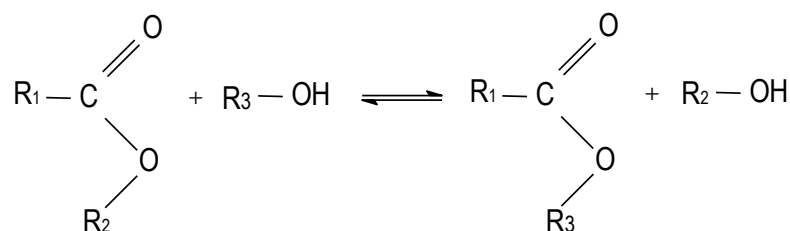


Figura 2.4 – Reação de transesterificação

No caso da transesterificação de triglicerídeos, podemos inferir que a mesma consiste de uma transformação química em que um álcool desloca outro álcool de um éster. Sendo assim, a transesterificação pode ser vista como uma reação de alcoólise.

Essa reação está em equilíbrio, para deslocar o equilíbrio para a direita faz-se necessário a adição de álcool em excesso nos reagentes.

A transesterificação de triglicerídeos pode ser realizada com um álcool primário em excesso, geralmente etanol ou metanol. Essa reação é acelerada na presença de catalisador (MA & HANNA, 1999). Vide a ilustração a seguir (Figura 2.5).

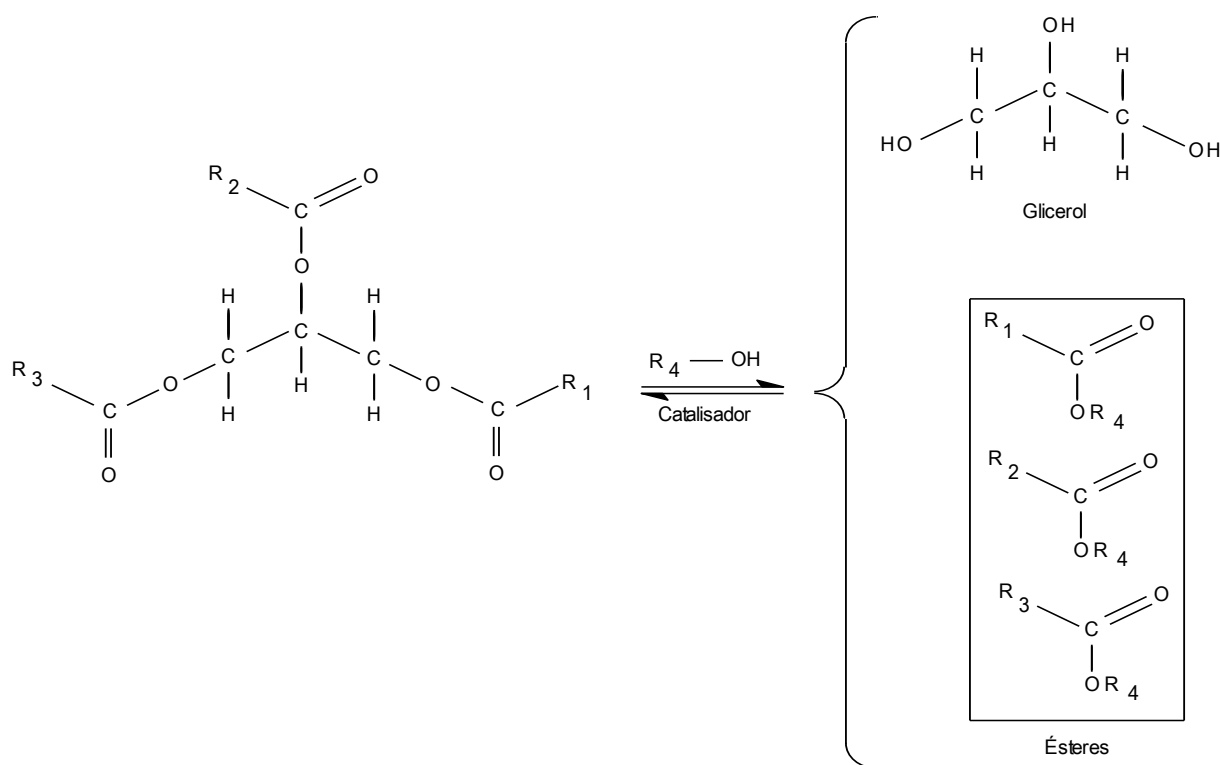


Figura 2.5 – Reação de transesterificação de triglicerídeos com um álcool primário

2.4 Babaçu

Dentre as várias espécies de plantas nativas ricas em óleos vegetais no estado do Maranhão, destaca-se a palmeira de babaçu. Essa palmeira é responsável pela produção de cerca de 60 mil toneladas/ano de óleo. No aspecto sócio-econômico, a comercialização das amêndoas do coco de babaçu é responsável pela subsistência de 170 mil famílias de produtores agro-extrativos que se dedicam à quebra do fruto (ASSEMA, 2009). Babaçu (*Orbignya Phalerata Martiniana*) é uma planta da família das palmáceas *Arecaceae*, dotada de frutos drupáceos com sementes oleaginosas e comestíveis das quais se extrai o óleo, empregado sobretudo na alimentação, além de ser alvo de pesquisas avançadas para a fabricação de vários produtos.

O fruto do babaçu maduro mede entre 8 e 15 cm de comprimento, vide esquema ilustrado na Figura 2.6. Ele é composto de três partes: uma externa fibrosa chamada de epicarpo; uma intermediária fibrosa (rica em amido) denominada mesocarpo; e uma interna lenhosa denominada de endocarpo. No endocarpo é onde se encontram as amêndoas que dependendo da espécie podem variar entre três e cinco amêndoas por fruto.

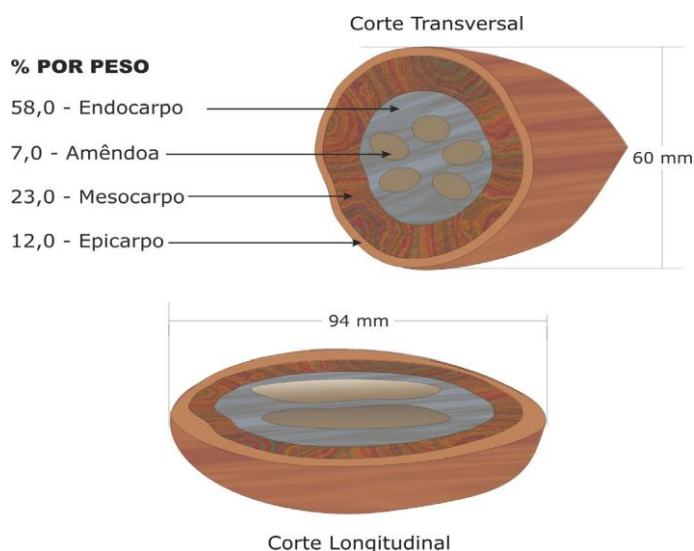


Figura 2.6 – Tamanho e composição médios de frutos do babaçu

Fonte: MAY, 1990

As amêndoas pesam, em média, de 3 a 4 g, e contêm entre 60 a 68 % de óleo, podendo alcançar 72 % em condições mais favoráveis de crescimento da palmeira. As amêndoas secas ao ar contêm aproximadamente 4 % de umidade, sem que este teor interfira na qualidade do óleo, e têm sido o componente do fruto mais intensivamente utilizado (SOLER et al., 2007).

O óleo de babaçu apresenta cor branca, levemente amarelada dependendo da temperatura. A produtividade de óleo de babaçu no Maranhão gira em torno 0,3 toneladas por hectare por ano. Mesmo a palmeira de babaçu não sendo considerada uma espécie oleaginosa, ela é uma importante fonte de óleo, basta levar em conta a existência de 18 milhões de hectares de florestas nativas que cobre cerca de um quarto do território do estado (MEIRELLES, 2004).

O óleo de babaçu é classificado como saturado. Ele apresenta até 97 % de ácidos graxos saturados em sua composição, é composto por oito ácidos graxos principais: cáprico, caprílico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico e linoléico.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabeleceu o seguinte perfil cromatográfico para o óleo de babaçu (Tabela 2.2) e as características físico-químicas (Tabela 2.3).

Tabela 2.2 – Composição do óleo de babaçu

ÁCIDOS GRAXOS	INSATURAÇÃO	NOMENCLATURA	COMPOSIÇÃO (%)
C 8	0	Cáprico	2,6 - 7,3
C 10	0	Caprílico	1,2 - 7,6
C 12	0	Láurico	40 - 55
C 14	0	Mirístico	11 - 27
C 16	0	Palmítico	5,2 - 11
C 18	0	Esteárico	1,8 - 7,4
C 18	1	Oléico	2,0 - 9,0
C 18	2	Linoléico	1,4 - 6,6

Fonte: ANVISA, 2009

Tabela 2.3 – Características físico-químicas do óleo de babaçu

PROPRIEDADES		LIMITES
Massa específica, 40 °C/25 °C		0,911 - 0,914
Índice de refração (n D 40)		1,448 - 1,451
Índice de saponificação		245 – 256
Índice de iodo (Wijs)		10 – 18
Matéria insaponificável (g/100g)		Máximo 1,2 %
Acidez (g de ácido oléico/100g)	Óleo refinado	Máximo 0,3 %
	Óleo bruto	Máximo 5,0 %
Índice de peróxido (meq/kg)		Máximo 10

Fonte: ANVISA, 2009

No Brasil ainda não existe regulamentação para o padrão de qualidade de óleos e gorduras para a produção de biodiesel, contudo, sabe-se que as determinações dos seus parâmetros são de grande importância para obtenção do produto final com boa qualidade. Portanto, alguns ensaios são realizados empregando as normas de vários órgãos internacionais, como por exemplo, as normas da Internacional Organization for Standardization - ISO, o Standard Methods of the Analysis of Oil, Fats and Derivates - SMAOFD, do Official and Tentative Methods of the American Oil Chemist Society - ASTM e da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT.

2.5 Catalisadores Empregados na Produção de Biodiesel

O tipo de catalisador, as condições da reação e a concentração de impurezas numa reação de transesterificação determinam o caminho que a reação segue (NYE et al., 1983). Dependendo do tipo de catalisador utilizado e da concentração de impurezas contida no óleo vegetal pode ocorrer reações secundárias indesejáveis, como exemplo, o elevado teor de ácidos graxos livres no óleo vegetal, geralmente favorece o surgimento de reações de saponificação.

2.5.1 Catálise homogênea alcalina em reação de transesterificação

A catálise homogênea alcalina é um processo simples, que conduz a altos rendimentos quando comparada com a catálise homogênea ácida, pois os catalisadores alcalinos são menos corrosivos e mais facilmente manipuláveis. Os catalisadores alcalinos mais utilizados são os hidróxidos e alcóxidos, sendo o primeiro de menor custo, portanto economicamente viável para o processo. Vejamos o mecanismo padrão de uma reação de transesterificação de óleos vegetais por catálise alcalina (Figura 2.7).

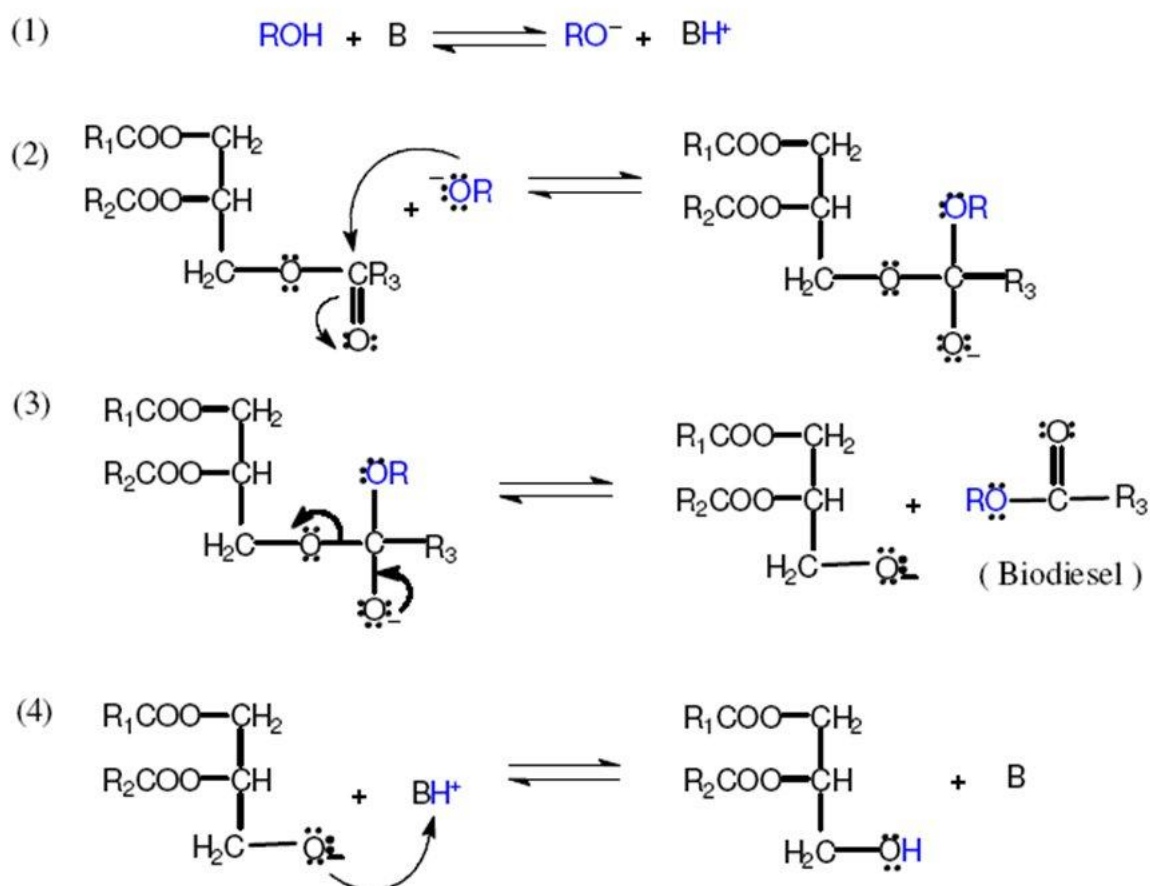


Figura 2.7 – Mecanismo de transesterificação de óleos vegetais por catálise alcalina

O mecanismo apresenta quatro passos, primeiramente a reação entre o catalisador e o álcool resultando na formação do alcóxido (1). No segundo passo ocorre o ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo carbonila do triacilglicerídeo gerando um complexo intermediário tetraédrico (2), e em seguida o ânion do

diacilglicerídeo e o éster monoalquílico (3). O último passo é a desprotonação do catalisador, que é regenerado e assim condicionado à reação como a segunda molécula de álcool. O ciclo catalítico reinicia até que os diacilglicerídeos e o monoacilglicerídeos sejam convertidos em ésteres monoalquílicos e glicerol.

Uma das principais desvantagens da catálise homogênea alcalina é a produção de sabão através da saponificação dos triacilglicerídeos e/ou dos ésteres monoalquílicos formados (Figura 2.8) e neutralização dos ácidos graxos livres (Figura 2.9), que consomem parte do catalisador e dificultam a separação do glicerol.

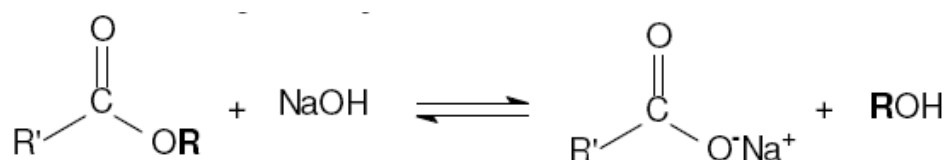


Figura 2.8 – Reação de saponificação do éster formado

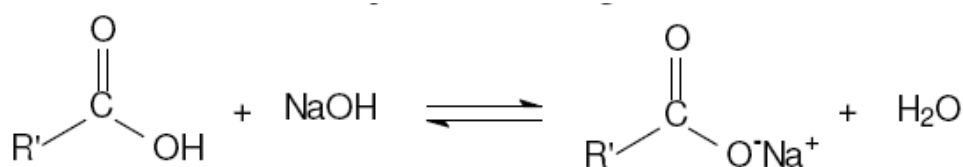


Figura 2.9 – Reação de neutralização dos ácidos graxos livres

Os alcóxidos metálicos são os catalisadores mais usados para produção de biodiesel, isto porque em pequenas proporções podem fornecer rendimento em ésteres alquílicos superior a 90 %. No entanto, o meio reacional requer condições rigorosamente anidras, caso contrário esses alcóxidos sofrerão hidrólise (GRYGLEWIC, 2000).

Os hidróxidos alcalinos de sódio e potássio, também são comumente utilizados para obtenção de biodiesel. Eles são bons catalisadores para transesterificação de triglicerídeos, sendo capazes de fornecer rendimentos superiores a 80 %. O inconveniente na utilização de hidróxidos alcalinos é a formação de água durante o processo. Essa água pode provocar a hidrólise dos

ésteres formados, diminuindo assim o rendimento da reação. Some-se ainda o fato de que a separação da glicerina do biodiesel se tornaria mais difícil, visto que emulsões seriam formadas entre essas fases. Desta forma, seriam necessários triglicerídeos e alcoóis desidratados para minimizar a produção de sabão (FREEDMAN; KWOJEK; PRYDE, 1986).

2.5.2 Catálise homogênea ácida em reação de transesterificação

A catálise homogênea ácida é uma alternativa quando se deseja evitar a formação de sabões, para este caso os ácidos de Brønsted são mais utilizados, como por exemplo: ácido clorídrico, sulfúrico e sulfônico. Processos que utilizam a catálise ácida geralmente são mais lentos e requerem temperaturas mais elevadas, porém apresentam rendimento elevado.

A Figura 2.10 representa o mecanismo de transesterificação de óleos vegetais por catálise ácida.

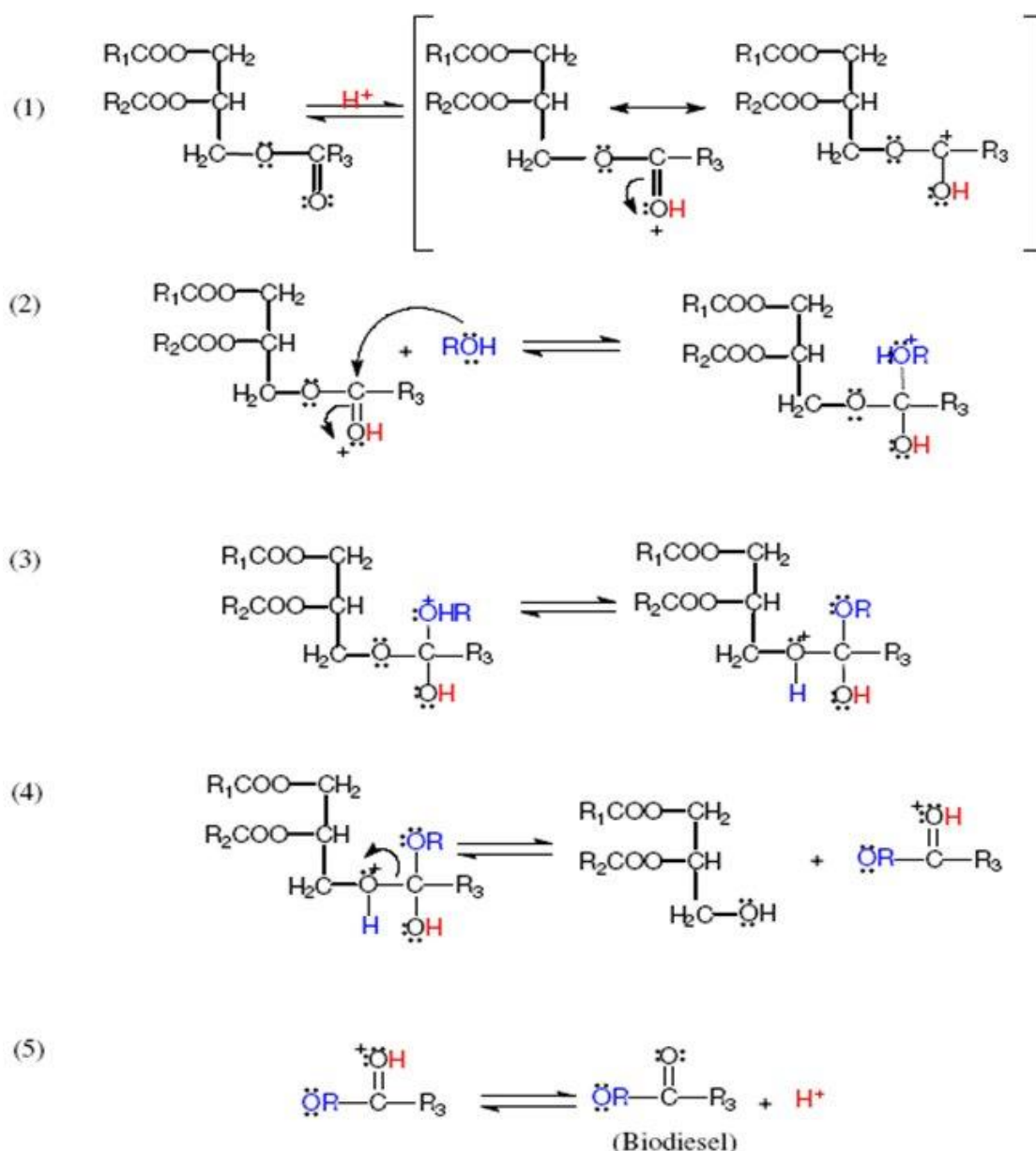


Figura 2.10 – Mecanismo da transesterificação de óleo vegetal por catálise ácida

Na Figura 2.10 existem cinco passos, no primeiro (1) ocorre a protonação do grupo carbonílico e formação do carbocátion. No segundo passo (2), acontece o ataque do álcool ao carbocátion formando um intermediário tetraédrico, que no terceiro passo (3) se rearranja. No quarto passo (4) ocorre a eliminação do diacilglicerídeo e no último passo (5) ocorre a desprotonação da carbonila e a formação do éster alquílico.

Além das reações principais apresentadas pode ocorrer hidrólise dos triglicerídeos ou do éster formado produzindo ácido carboxílico quando houver presença de água no meio reacional, conforme Figura 2.11.

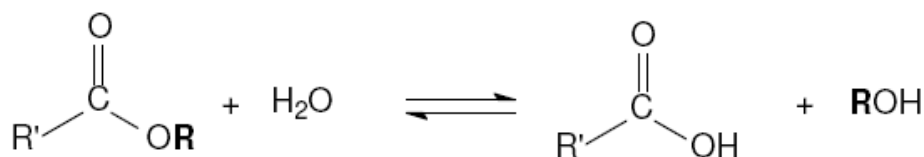


Figura 2.11 – Reação de hidrólise do triglicerídeo produzindo ácido carboxílico

Os catalisadores ácidos homogêneos mais utilizados na obtenção de biodiesel são os ácidos sulfúrico, fosfórico e clorídrico. Não se observa reação de saponificação quando se utiliza catalisadores ácidos para transesterificação de triglicerídeos. A adição desses catalisadores ácidos na esterificação do ácido graxo livre para produzir ésteres metílicos tem um aumento considerável no rendimento do biodiesel, porém, a reação se torna mais lenta e são necessárias temperaturas e pressões mais elevadas (FREEDMAN; KWOJEK; PRYDE, 1986).

Os sistemas catalíticos homogêneos para transesterificação de triglicerídeos apresentam inconveniente no que diz respeito à separação do catalisador e os produtos da reação (SUPPES et al., 2004). Além disso, há uma série de outros problemas relacionados ao uso de catalisadores homogêneos: a possibilidade de corrosão do reator (catálise ácida) e saponificação em virtude da presença de bases e glicerina no meio reacional (catálise básica), além do fato dos catalisadores homogêneos serem pouco ativos ou completamente inativos quando emprega alcoóis de alta massa molar (CORMA; IBORA; PRIMO, 1998). Esses fatores da catálise homogênea demonstram a necessidade de se desenvolver novos catalisadores para as reações de transesterificação.

2.5.3 Catálise heterogênea em reação de transesterificação

Uma alternativa à rota catalítica homogênea é o uso de catalisadores heterogêneos, esses têm sido alvo de vários estudos. Ultimamente, houve um aumento significativo no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para produzir ésteres a partir de ácidos graxos.

A utilização dos catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação apresenta algumas vantagens em relação aos catalisadores homogêneos: economicamente mais viável por causa da reutilização; simplifica o pós-tratamento dos produtos evitando a produção de grandes quantidades de efluentes aquosos; possibilita o uso de alcoóis de elevado peso molecular; facilita a separação da glicerina dos ésteres; purificação dos produtos mais rápida (SUPPES et al., 2001).

Outra vantagem do uso de catalisadores heterogêneos é que eles não produzem sabões por neutralização dos ácidos graxos livres e saponificação dos triglicerídeos. Porém, os catalisadores heterogêneos apresentam algumas restrições devido à baixa atividade catalítica que esses apresentam nas reações de transesterificação de óleos vegetais. Essas dificuldades estão associadas às etapas físicas de adsorção e dessorção (ABREU et al., 2003).

A baixa atividade catalítica apresentada pela maioria dos catalisadores heterogêneos frente à transesterificação dos óleos vegetais não deve ser encarada como uma séria restrição à utilização desses sistemas catalíticos. Por exemplo, as zeólitas têm apresentado conversões de triglicerídeos em ésteres superiores a 90 % num tempo de reação de 3 horas (SUPPES et al., 2004).

Muitas pesquisas envolvendo catalisadores heterogêneos ainda são preliminares e exibem várias lacunas a serem preenchidas. Para uma eficiência, os catalisadores heterogêneos devem apresentar elevada quantidade de sítios básicos na superfície (KIM et al., 2004), quando se trata da transesterificação básica, e uma elevada acidez superficial, quando se refere à transesterificação ácida (MKABARA et al., 2003). Em virtude da grande variedade de óleos vegetais, vários catalisadores heterogêneos têm sido avaliados para a obtenção de biodiesel. Dentre estes catalisadores destacam-se aluminas, sílicas, carbonatos de metais alcalinos, zeólitas e catalisadores suportados, tais como Na/NaOH/Al₂O₃ (KIM et al., 2004) e Li/CaO

(WATKINS; LEE; WILSON, 2004) e níquel suportado (SILVA NETO; SARTORATTO; VIALI, 2006).

Os catalisadores heterogêneos superácidos apresentam excelente atividade catalítica devido a sua forte acidez (HINO; KOBAYASHI; ARATA, 1979; HINO & ARATA, 1980). Outro catalisador ácido utilizado para a reação de alcoólise é o óxido de zircônio sulfatado. Porém, a sulfatação da zircônia depende das condições de preparação do catalisador, sendo assim, a rota de obtenção desses catalisadores pode influenciar em sua atividade catalítica (MOTERRA et al., 1993).

A investigação sobre o emprego de catalisadores heterogêneos na obtenção de biodiesel, embora ainda seja incipiente, já apresenta alguns resultados interessantes. Kim e colaboradores (2004) utilizaram catalisadores alcalinos heterogêneos do tipo Na/NaOH/ γ -Al₂O₃ para transesterificação de triglicerídeos com conversão de mais de 94 %. Por outro lado, Lecherck e colaboradores (2001) empregaram zeólitas e outros catalisadores sólidos alcalinos para transesterificação do óleo de canola. A hidrotalcita mostrou-se ser um catalisador eficiente na glicerólise do óleo de canola com conversão de cerca de 70 %.

Mazzocchia e colaboradores (2004) preparam ésteres metílicos de ácidos graxos por aquecimento convencional e irradiação por microondas. Nos testes catalíticos foi empregado o Ba(OH)₂.H₂O a temperaturas e pressões diferentes. Em comparação ao método de aquecimento convencional e a técnica de microondas, esta proporcionou melhores resultados com conversões de 81 % e 98 %, respectivamente.

Suppes e colaboradores (2004) empregaram zeólitas de faujasita, zeólita ETS-10 e outros catalisadores (CaCO₃, ZnCO₃, Ni, Pd, ZnO, Fe) na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol nas temperaturas de 60, 120 e 150°C. Os catalisadores de ETS-10 proveram conversões mais altas que as Zeólita - X e os outros catalisadores. O rendimento de ésteres metílicos elevou-se com o aumento da temperatura, obteve conversões maiores que 90 %. O catalisador foi reutilizado na reação sem perda significativa da sua atividade catalítica.

Abreu e colaboradores (2003) desenvolveram um sistema catalítico ativo multifase para alcoólise de óleos vegetais empregando compostos ativos de estanho. O complexo de Sn (3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂ foi imobilizado, dissolvido em 1-butil-3-metilimidazolina hexafluorofosfato suportado em uma resina

de troca iônica obtendo atividade catalítica melhor que o óxido de estanho. Foi observado que o complexo de estanho preparado por ancoragem em líquidos iônicos manteve sua atividade catalítica constante, mas não foi possível reutilizá-lo devido à lixiviação no sistema catalítico. Quando o complexo de estanho foi suportado em resina orgânica sua atividade catalítica diminuiu. Por outro lado, o óxido de estanho foi mais ativo para reação de metanólise com o óleo de soja apresentando conversão de 93 % em 180 min, sendo reutilizado sem perda considerável da sua atividade catalítica.

Xie e colaboradores (2006) desenvolveram um catalisador heterogêneo empregando potássio suportado em alumina. A quantidade de KNO_3 sobre a Al_2O_3 foi de 35 %, calcinado a 500°C por 5 horas. O catalisador apresentou melhores resultados no desempenho da reação devido a sua alta basicidade. A conversão foi de cerca de 87 % em 7 horas, com 6,5 % do catalisador.

Arrieta e colaboradores (2005) empregaram MgO , Ba(OH)_2 , CaO e SnO_4 para obtenção de biodiesel metílico a partir do óleo de palma refinado. Os ensaios foram analisados por CLAE em diferentes pressões (75, 760, 1800, 5900 e 11400 KPa). O MgO e SnO_4 apresentaram baixa atividade catalítica, enquanto para o Ba(OH)_2 e o CaO observou-se bons resultados. As conversões para o CaO foram de 75 % com 8 e 10 horas de reação para o Ba(OH)_2 foi de 80 % em 2,5 e 6 horas com temperatura de $63,3^\circ\text{C}$.

Xie e Huang (2006) prepararam um catalisador sólido alcalino de KF 15 % suportado em ZnO e tratado termicamente a 600°C . Os resultados mostraram que a atividade do catalisador foi correlata a sua basicidade obtendo conversão do óleo de soja em 87 % por 9 horas, razão molar 10:1 e concentração do catalisador de 3 %. Haitao e Xie (2006) prepararam o catalisador Zn/I_2 para reações de transesterificação do óleo de soja com metanol, a conversão foi superior a 96 %.

Wang e colaboradores (2006) preparam o catalisador CaO-ZrO_2 a partir dos métodos de impregnação e co-precipitação. O CaO-ZrO_2 obtido pelo método de co-precipitação mostrou melhor desempenho para a reação com conversão superior a 60 %.

Pode-se constatar que vários trabalhos foram desenvolvidos no sentido de se obter catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel, porém ainda

existem muitos questionamentos, principalmente, no que diz respeito à aplicação desses catalisadores em escalas piloto e industrial.

2.6 Obtenção de Catalisadores Sólidos

Na literatura podem ser encontrados diversos catalisadores heterogêneos sólidos para reação de transesterificação. Dentre esses se destacam as aluminas, sílicas, carbonatos de metais alcalinos, zeólitas e catalisadores suportados, tais como Na e NaOH em Al_2O_3 (KIM et al., 2004) e Li em CaO (WATKINS; LEE; WILSON, 2004).

A modificação da superfície de alguns sólidos, que agem como suportes catalíticos, figura como um eficaz método de preparação de catalisadores heterogêneos para obtenção de biocombustíveis. O encapsulamento de zeólitas com complexos metálicos de ftalocianinas, polipiridinas ou bases de Schiff, ou ainda, a substituição isomórfica são exemplos da aplicação desse método para preparação de catalisadores (LUNA & SCHUCHARDT, 2001).

A aplicação de revestimento em nanoengenharia tem sido muito importante para obtenção de materiais com propriedades específicas melhoradas (CHEN & WANG, 2000). Na Universidade de Lehigh, Pensilvânia (EUA), vem sendo usada uma forma simples de se modificar a superfície da α -alumina, a partir do material puro cristalino por adsorção do dopante, que está em solução. Neste caso, ocorre uma modificação da superfície do material, mas não existe formação de uma cápsula uniformemente distribuída (THOMPSON et al., 1997).

Na literatura pode-se encontrar uma grande variedade de metodologias para obtenção de cápsulas (BOFFA; TEM; BLANK, 2007; GREMILLARD et al., 2006; BAO & NICHOLSON, 2006; WANG et al., 2005; NIKOLIC & RADONJIC, 1997). Maciel e colaboradores (2005) desenvolveram um método simples para obtenção de nanocápsulas combinando os métodos sol-gel e precursor polimérico. Este método apresenta a grande vantagem de produzir camadas com espessura homogênea usando um procedimento simples. O diferencial desta técnica é que a ocorrência da formação de uma fina película do precursor na superfície das partículas facilita a obtenção da cápsula. Na Figura 2.12 está ilustrada a rota de síntese para o encapsulamento de um suporte sólido a partir de um precursor polimérico.

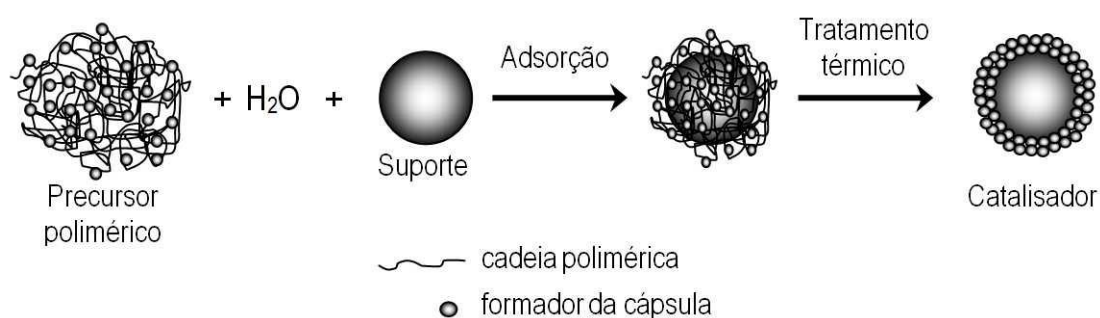


Figura 2.12 – Esquema de obtenção de catalisadores por encapsulamento (MACIEL, et. al, 2005).

A Figura 2.13 ilustra as reações químicas envolvidas no método do precursor polimérico. Uma das vantagens desse método é a distribuição dos cátions aleatoriamente (homogêneo), em nível atômico, na estrutura polimérica.

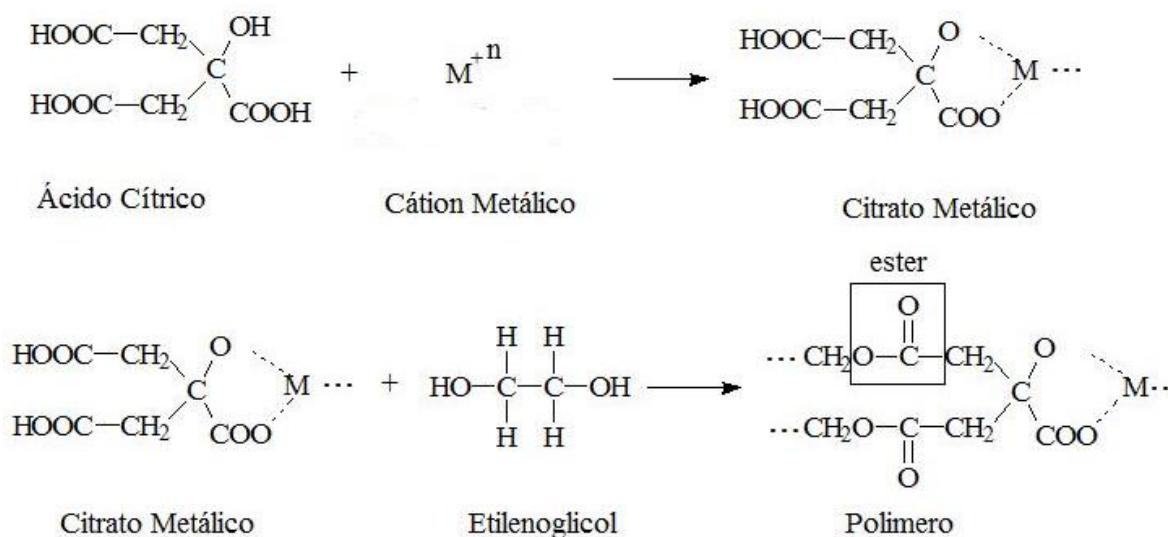


Figura 2.13 – Reações químicas envolvidas no método Pechini (PECHINI, 1967).

3

OBJETIVOS

3.1 Geral

Preparar catalisadores cerâmicos a partir da aplicação do revestimento superficial, em escala nanométrica, de BaO, CaO e MgO em alumina comercial, na perspectiva de melhorar a atividade catalítica desses materiais na reação de transesterificação.

3.2 Específicos

- Caracterizar morfologicamente e estruturalmente a alumina pura;
- Aplicar revestimentos na superfície da alumina;
- Caracterizar morfologicamente e estruturalmente os catalisadores obtidos;
- Estudar o efeito do tipo e quantidade de aditivo na atividade catalítica desses materiais na reação de transesterificação de triglicerídeos (óleo de babaçu) com metanol.

4

METODOLOGIA

Neste capítulo relacionam-se os equipamentos, reagentes, acessórios, assim como a descrição dos procedimentos metodológicos executados. As análises físico-químicas do óleo e do biodiesel foram realizadas nos Laboratórios do Núcleo de Biodiesel, Laboratório Central Analítica e Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo – LAPQAP localizado no Centro de Ciências Exatas e Tecnologia e Pavilhão Tecnológico, respectivamente, Campus do Bacanga, UFMA. As análises estruturais foram realizadas no Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (UFSCar e UNESP).

4.1 Equipamentos e Materiais

- Agitador magnético com aquecimento, DIST, modelo DI-03;
- Balança analítica, SHIMADZU, modelo AY220;
- Banho Maria, QUIMIS, modelo Q218;
- Banho Termostático, SCHOTT, modelo CT 52;
- Cromatógrafo a gás, SHIMADZU, modelo GC-2010.
- Densímetro, ANTON PARR, modelo DMA-4500;
- Dispersor ultrassom “Home made”;
- Equipamento de difração de raios X, SIEMMENS, modelo D-5000;
- Equipamento de BET, MICROMETRICS, modelo ASAP 2000;
- Equipamento de infravermelho com transformada de Fourier, SHIMADZU, modelo IRPRESTIGE-21;
- Forno mufla, FORNITEC, MODELO 1200;
- Kapillar–Viscosimeter, SCHOTT, modelos 520 01/75 e 520 10/100;
- Microscópio óptico digital, OPTON, modelo TNB - 41T-PL;
- Microscópio eletrônico de varredura, ZEISS, modelo DNS 940A e FEG-VP, modelo Supra 35;
- Reator autoclave, PARR, MODELO 4843;

4.2 Reagentes

A Tabela 4.1 apresenta os principais reagentes utilizados no decorrer dos experimentos deste trabalho.

Tabela 4.1 – Reagentes: Pureza e Fabricante

REAGENTE	PUREZA (%)	FABRICANTE
Ácido acético	99,7	ISOFAR
Ácido cítrico	99,5	NUCLEAR
Ácido nítrico P. A.	68,0	QUIMEX
Éter etílico	96,0	NUCLEAR
Etilenoglicol	99,5	NUCLEAR
Hexano	96,0	MERCK
Metanol	99,8	QUIMEX
Nitrato de bário	99,0	ECIBRA
Nitrato de cálcio tetrahidratado	99,5	CROMOLINE
Nitrato de magnésio hexahidratado	99,0	VETEC
Óleo de babaçu	-	OLEAMA
Óxido de Alumínio (alumina)	> 99,0	ALUMAR ALCOA TAIMICRON

4.3 Análises da Qualidade do Óleo e do Biodiesel

As análises para o óleo de babaçu foram realizadas de acordo com as normas internacionais do Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives - SMAOFD. Determinou-se o índice de acidez, SMAOFD 2.201, índice de peróxido, SMAOFD 2.501, índice de iodo, SMAOFD 2.505, índice de saponificação, SMAOFD 2.202, densidade relativa, ASTM D 4052, viscosidade cinemática ASTM D 445.

Os biodieseis obtidos foram analisados quanto ao teor de ésteres de acordo com a norma indicada pela Resolução nº 7 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, método EN 14103 (ANP, 2008).

A transesterificação do óleo em ésteres metílicos foi analisada qualitativamente por cromatografia de camada delgada em placas de sílica MERCK, a fase móvel utilizada foi uma mistura de hexano: éter: ácido acético com eluentes na proporção de 8:2:0,2 (mililitros), em seguida revelou-se a placa com iodo.

4.4 Escolha do Suporte

Foram testados três tipos de alumina como suporte: Alumina tabular da ALCOA, alumina A16 da TAIMICRON e alumina da ALUMAR (APCG) para atuar como suporte catalítico de óxidos de metais alcalino-terrosos (Ba, Ca e Mg). A fase cristalográfica predominante nessas aluminas é a α -alumina.

A seleção do melhor suporte para o catalisador levou em conta, principalmente, a facilidade de dispersão das partículas em água e a separação do catalisador dos produtos obtidos pela reação de transesterificação do óleo de babaçu com metanol.

4.5 Obtenção e Caracterização das Resinas Precursoras de Ca, Ba e Mg

As resinas foram obtidas a partir de diferentes precursores que reagiram com ácido cítrico e etilenoglicol. Para a resina de cálcio partiu-se do nitrato de cálcio tetra hidratado. Para a resina de bário partiu-se do nitrato de bário e para resina de magnésio usou-se o nitrato de magnésio hexa hidratado.

As resinas precursoras poliésteres foram obtidas a partir da dissolução de 10,00 gramas dos sais de bário, cálcio e magnésio em solução de ácido cítrico na proporção de 1:3 em razão molar, em seguida foi adicionado etilenoglicol, na razão de 1:1 em massa (ácido cítrico:etilenoglicol).

Quando não há formação imediata da resina, necessita-se da adição de ácido nítrico. O ácido nítrico concentrado é gotejado sob agitação (placa magnética) até completa homogeneização da mistura. Por último a temperatura é elevada até 120°C para eliminação do ácido nítrico, na forma de NO_x, e polimerização da mistura.

A caracterização das resinas foi realizada por gravimetria num forno mufla para se determinar a quantidade do óxido de metal alcalino-terroso obtido por grama

de resina. A caracterização química foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier. As medidas foram efetuadas no intervalo entre 4000 – 400 cm^{-1} em pastilha de KBr.

4.6 Obtenção e Caracterização dos Catalisadores

Para a obtenção dos catalisadores a partir da modificação da superfície da alumina com óxidos de metais alcalinos terrosos foi utilizado um precursor polimérico adsorvido nas partículas de alumina com subsequente tratamento térmico. A adsorção do poliéster foi realizada em meio aquoso, no qual a alumina encontrava-se dispersa.

Em cada uma das dispersões foram adicionadas resinas sob agitação ultra-sônica a fim de se obter a modificação de superfície. As resinas foram adicionadas de tal forma que depois do tratamento térmico a percentagem de metal alcalino-terroso fosse igual a 1 % a 5 % em mol.

As suspensões foram aquecidas em banho-maria a 90°C até completa evaporação da água. O material resultante inicialmente foi tratado termicamente a 500°C por duas horas para decomposição do polímero, eliminação da matéria orgânica e modificação da superfície do suporte. Foi observado que para o cálcio e magnésio a matéria orgânica não foi eliminada completamente, por isso aumentou-se a temperatura para 700°C. A formação do filme polimérico na superfície das partículas foi acompanhada por microscopia óptica digital.

Os materiais foram caracterizados morfologicamente por microscopia óptica digital e microscopia eletrônica de varredura, A caracterização estrutural foi realizada por difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho.

As análises de área superficial específica, Método BET, e distribuição de tamanho de poros, Método BJH, foram obtidos por intermédio da adsorção de nitrogênio a -196°C. Antes das medidas as amostras foram secas a 100°C e 6 mmHg de vácuo (GREGG & SING, 1982)

4.7 Aplicação dos Catalisadores em Reação de Transesterificação

Para realização dos testes catalíticos seguiu-se os seguintes passos: secou-se o óleo de babaçu a 110°C durante 4 h em estufa. Os catalisadores antes das reações foram ativados a 200°C por 1 h no forno mufla. Utilizou-se massas de catalisador variando entre 1 e 2,5 gramas, que representa entre 2 e 5 % em massa em relação ao óleo de babaçu. Partiu-se de 50 mL de óleo de babaçu. A quantidade de metanol usada variou entre 30 e 40 mL. Todos esses componentes foram adicionados num reator autoclave, PARR, que foi aquecido até a temperatura de 180°C em diferentes tempos de reação (1 h, 2 h, 4 h, 8 h e 16 h). Após o resfriamento do sistema, filtrou-se em funil analítico de vidro e papel de filtro qualitativo (para retirada do catalisador), o filtrado foi coletado num funil de decantação, em seguida ocorreu a separação das fases, biodiesel na parte superior e glicerina na inferior.

Com a fase menos densa, rica em biodiesel, fez-se a destilação para a eliminação do resíduo do metanol. Para confirmação imediata da conversão do óleo em ésteres aplicou-se a cromatografia de camada delgada em placa de sílica Merck, em seguida revelou-se a placa com iodo. A quantificação do teor de éster utilizou-se a cromatografia a gás. A Figura 4.1 ilustra de forma esquemática os principais passos para obtenção de biodiesel.

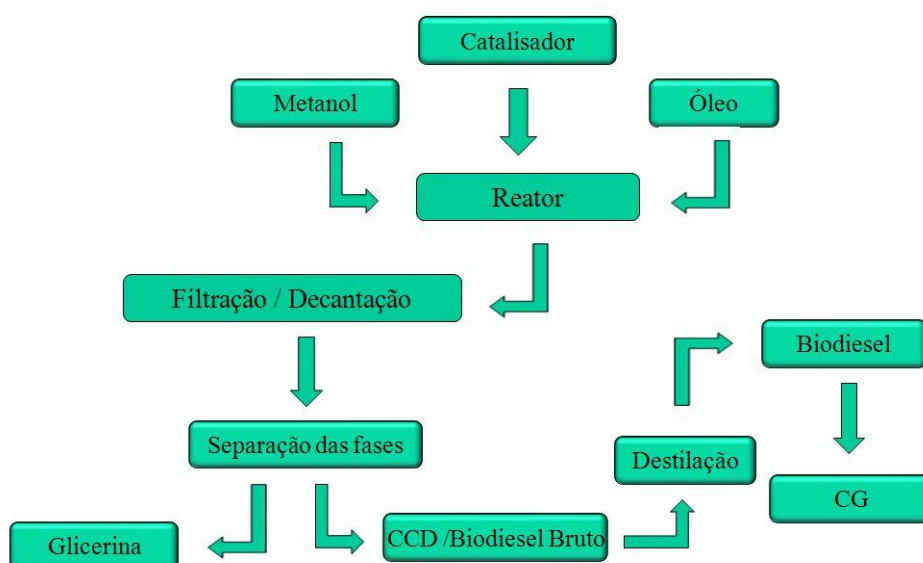


Figura 4.1 – Esquema de obtenção de biodiesel

4.8 Análises Cromatográficas dos Ésteres Metílicos de Babaçu

Utilizou-se um Cromatógrafo a gás, modelo Shimadzu GC-2010, com um detector de ionização em chama (CG-DIC), para quantificação, do teor de ésteres na reação de transesterificação, das amostras de biodiesel metílico de babaçu, equipado com um injetor de divisão de fluxo (1:50) e uma coluna capilar de sílica fundida Shimadzu (5 % fenil e 95 % PDMS) com dimensões de 30 m x 0,32 mm d.i. e 0,25 μ m de espessura do filme e as seguintes condições cromatográficas: 1,0 μ L de volume de amostra injetada; hélio com 99,95 % de pureza, como gás de arraste; 2,58 mL/min de fluxo da coluna; 250°C de temperatura no detector; 250°C de temperatura no injetor; programação de temperatura no forno de 120°C por 2 min, de 120 a 180°C com 10°C/min e 180°C por 3 min, de 180 a 230°C com 5°C/min e 230°C por 2 min. Os testes foram realizados de acordo com o método EN 14103.

5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises físico-químicas do Óleo de Babaçu.

Os resultados dos ensaios físico-químicos do óleo de babaçu clarificado apresentados na Tabela 5.1 confirmam a existência de características de um óleo adequado para reação de transesterificação. Quando o índice de acidez está abaixo de 2 mgKOH/g de óleo, assim como o teor de umidade abaixo de 0,5 % e o índice de peróxido menor que 12 meq de O₂/1000g de óleo (CECHI, 1999), esse óleo apresenta-se em condições de consumo, sendo assim inferi-se que o mesmo pode ser empregado na reação de alcoólise para produção de biodiesel.

Tabela 5.1 – Análises físico-químicas do óleo de babaçu

PARÂMETROS	ÓLEO DE BABAÇU
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,26
Índice de Peróxido (%)	6,50
Índice de Iodo (g/100g)	12,40
Umidade (%)	0,29
Percentagem de Ácidos Graxos Livres (%)	0,05
Densidade Relativa à 20 °C	0,92
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	30,27

5.2 Seleção do Suporte Catalítico

A alumina comercial tabular foi a primeira a ser testada. Os resultados de dispersão da alumina em água não foram satisfatórios, isto provavelmente, deve-se ao fato do tamanho de partícula (Figura 5.1) está em torno de 25 – 40 µm e apresentar formas variadas de partículas (Figura 5.2).

O histograma foi obtido a partir da medida de vários grãos da alumina, observados em imagens de MEV.

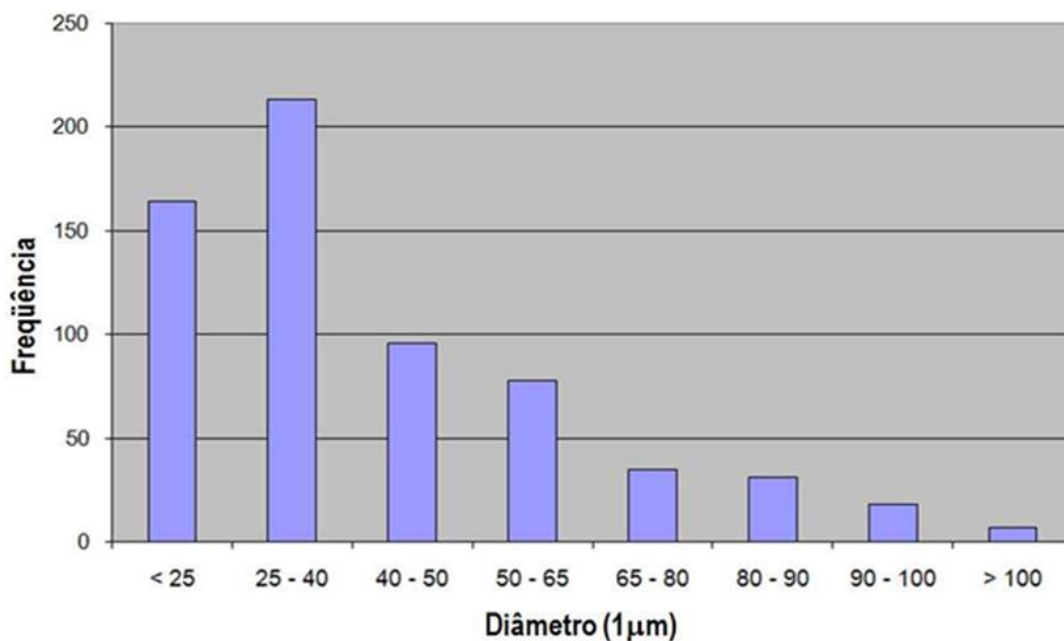


Figura 5.1 – Distribuição de tamanho das partículas de Alumina tabular

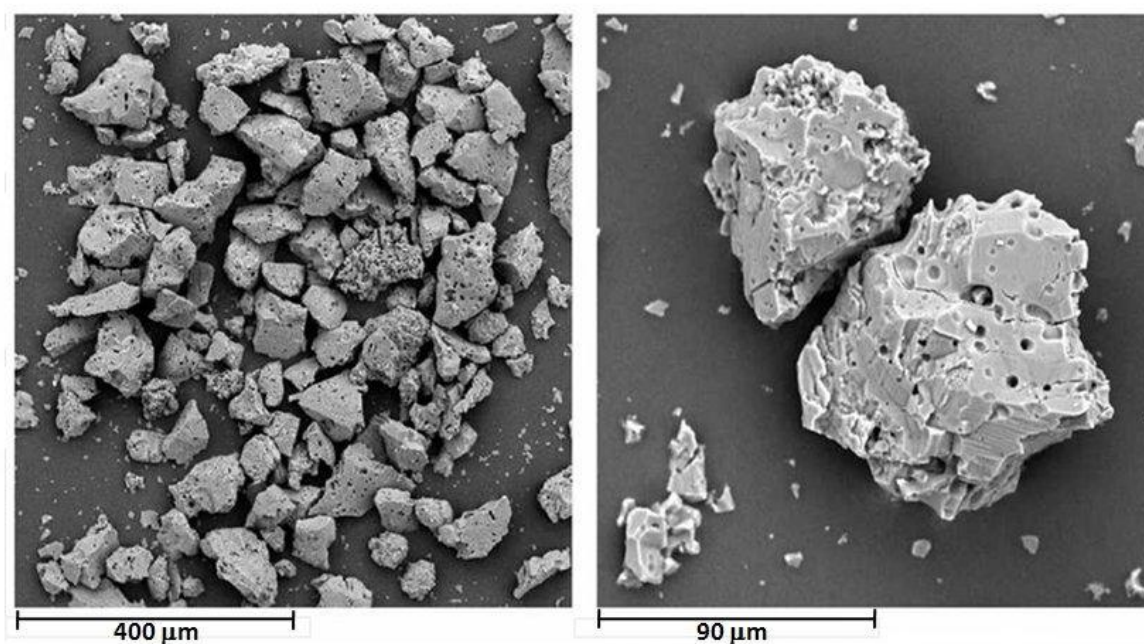


Figura 5.2 – Micrografias (MEV) das partículas de Alumina tabular

Na segunda parte dos testes foi usada a alumina A16 da TAIMICRON. Essa alumina apresenta uma estreita distribuição de partícula, diâmetro médio em torno de 0,1 μm (Figura 5.3). É uma alumina de grãos pequenos, por isso foi suspensa em água muito facilmente.

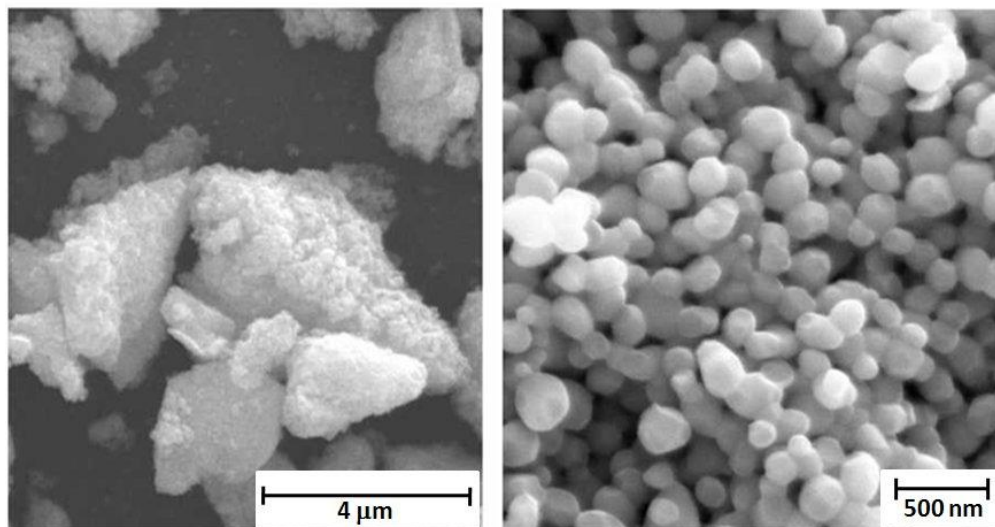


Figura 5.3 – Micrografias (MEV) das partículas de alumina A16

A alumina APCG, adquirida na ALUMAR, apresenta formas variadas de partículas com tamanho variando entre 100 e 1000 nm, vide Figura 5.4. Essa alumina foi dispersa em água após uma hora de agitação ultra-sônica.

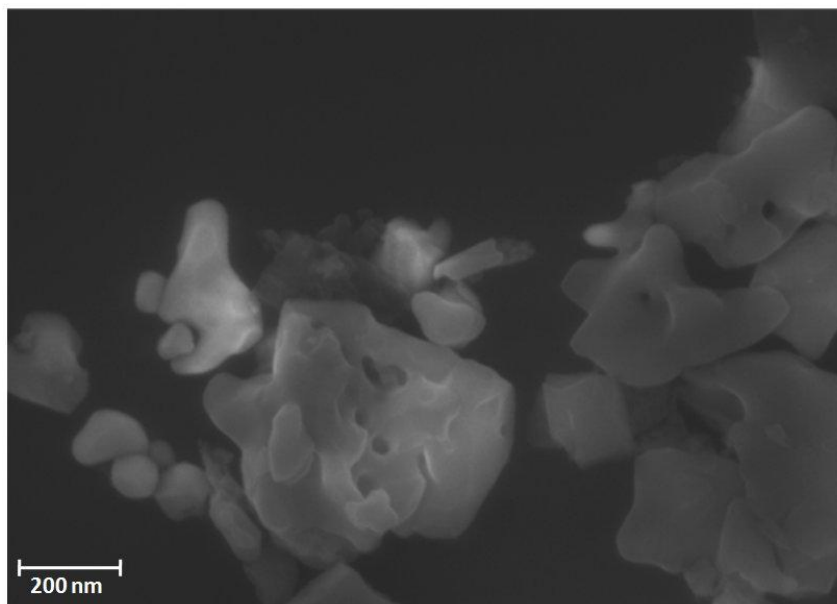


Figura 5.4 – Micrografias (MEV) das partículas de alumina APCG

Como a alumina comercial tabular não dispersou por completo resolveu-se realizar os experimentos com as aluminas A16 e APCG.

Nos primeiros testes de aplicação dos catalisadores para a reação de transesterificação surgiram problemas na separação do catalisador suportado na alumina A16. Mesmo fazendo filtração com membrana de nylon de 0,2 µm ainda se

observou a presença de catalisador junto ao produto final. A alumina APCG da ALUMAR não apresentou esse problema, sendo assim, fez-se os experimentos apenas com esta alumina.

5.3 Caracterização das Resinas Precursoras de Ca, Ba e Mg

A caracterização das resinas foi realizada por gravimetria para se determinar a quantidade de óxido de metal alcalino-terroso obtido por grama de resina. A caracterização química foi realizada por Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para confirmar a formação da resina. As medidas foram efetuadas entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ em pastilha de KBr.

Na Tabela 5.2 estão expostas as principais frequências vibracionais encontradas na região do infravermelho para as resinas precursoras poliéster de bário, cálcio e magnésio. Os dois picos que aparecem entre 2300 e 2400 cm^{-1} são originados pela presença de CO_2 atmosférico adsorvido nas amostras (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007; TOLSTOY; CHERNYSHOVA; SKRYSHEVSKY, 2003) e na Figura 5.5 estão expostos os espectros de FTIR para as resinas de bário, cálcio e magnésio.

Tabela 5.2 – Principais vibrações das resinas precursoras poliéster

BANDA (cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO
3425	Deformação axial O-H (H_2O)
1735	Deformação axial assimétrica C=O
1638	Deformação axial assimétrica do ânion carboxilato
1388	Deformação axial simétrica do ânion carboxilato
1205	Deformação axial C-O
1200 – 850	Vibrações axiais C-C

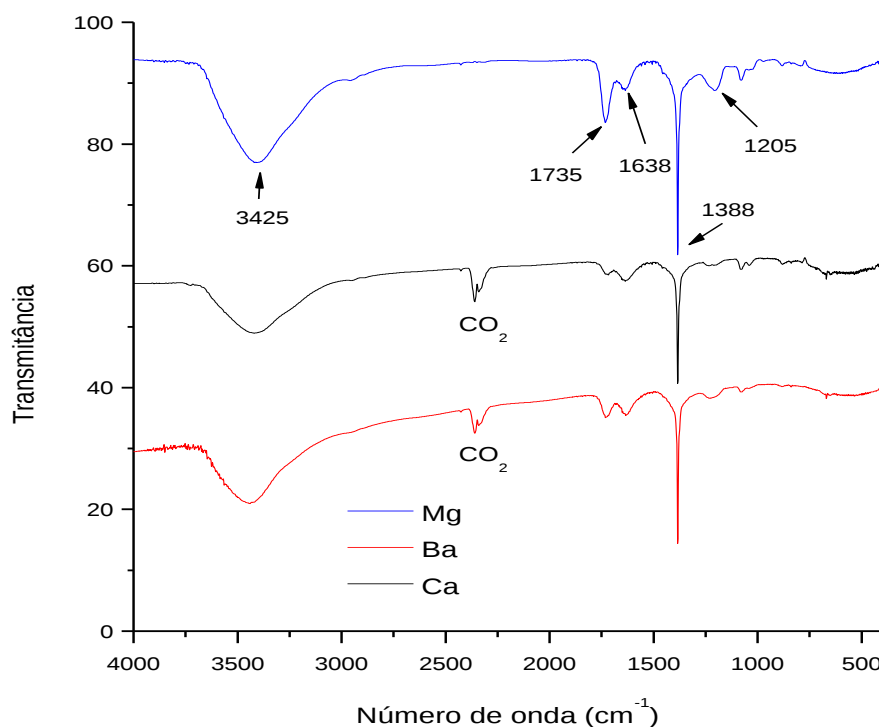


Figura 5.5 – Espectro de FTIR para as resinas de bário, cálcio e magnésio

Nos espectros de FTIR não foi observada a absorção intensa em torno de 1750 cm^{-1} característica de C=O do ácido cítrico. Observou-se em 1735 cm^{-1} absorção fraca característica de C=O de poliésteres. A formação da resina poliéster pode ser confirmada pela presença das bandas de absorção em 1388 e 1638 cm^{-1} , referentes as deformações axiais do ânion carboxilato (ROCHA; MUCCILLO, 2001).

Os resultados de FTIR confirmam a formação da resinas de metais alcalino-terrosos. Todas as resinas obtidas são límpidas e transparentes, levemente viscosas e solúveis em água.

5.4 Caracterização da Alumina Modificada com Ca, Ba e Mg

As aluminas foram modificadas com concentrações de 1,0; 2,0 e 5 % em mol de metal alcalino-terroso. Porém, somente foram obtidos resultados significantes para as aluminas modificadas com 5 % de metal alcalino-terroso. Desta forma, as análises que seguem estão relacionadas às amostras de alumina modificada com 5 % de bário, cálcio e magnésio, respectivamente.

5.4.1 Microscopia óptica

As imagens de microscopia óptica digital das amostras, antes do tratamento térmico, mostraram que ocorreu a adsorção das resinas na superfície dos grãos de alumina, vide Figura 5.6. Porém, observou-se apenas que as partículas grandes são cobertas por inteiro pela resina. A microscopia óptica não tem resolução suficiente para detectar a adsorção da resina nas partículas finas, no entanto, sabe-se que as partículas mais finas tendem a sofrer modificação.

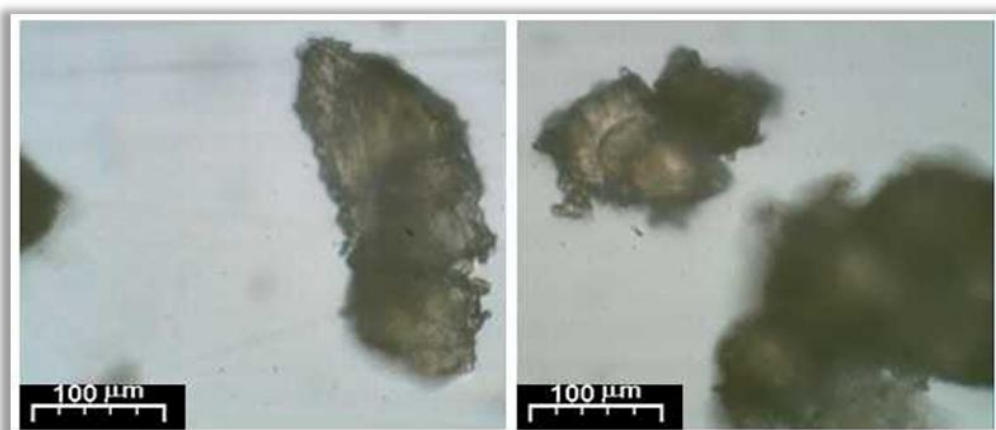


Figura 5.6 – Imagens de microscopia óptica da alumina recoberta com a resina polimérica de bário

Na Figura 5.7 observa-se que o catalisador obtido pela modificação da alumina com 5 % de bário tratado termicamente a 700°C por duas horas exibe uma morfologia irregular com cristais pequenos de diferentes formas. O material se encontra cristalino e com uma larga distribuição de tamanho de grãos. Os cristais apresentam-se facetados e fragmentados.

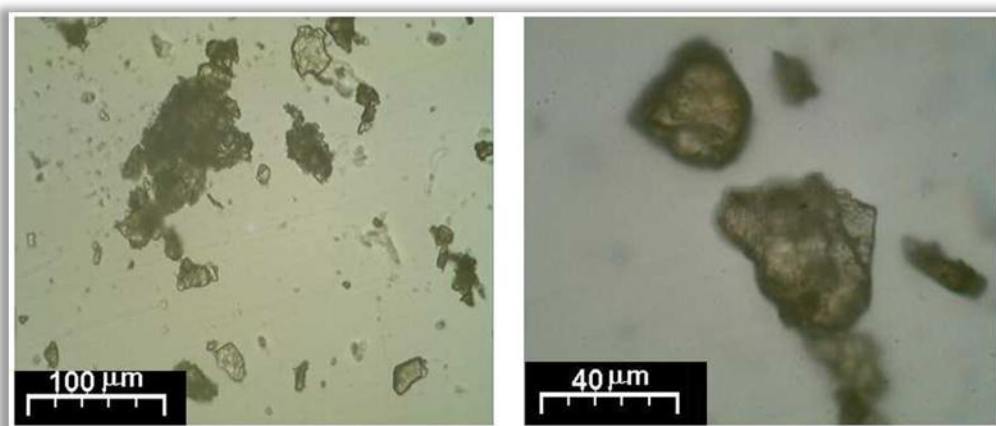


Figura 5.7 – Imagens de microscopia óptica da alumina modificada com bário

A morfologia dos catalisadores obtidos pela modificação da alumina com 5 % de cálcio e magnésio (Figuras 5.8 e 5.9), ambos tratados termicamente a 700°C por duas horas, ficou semelhante a da alumina modificada com bário (Figura 5.7), porém, observou-se que alguns grãos são maiores.

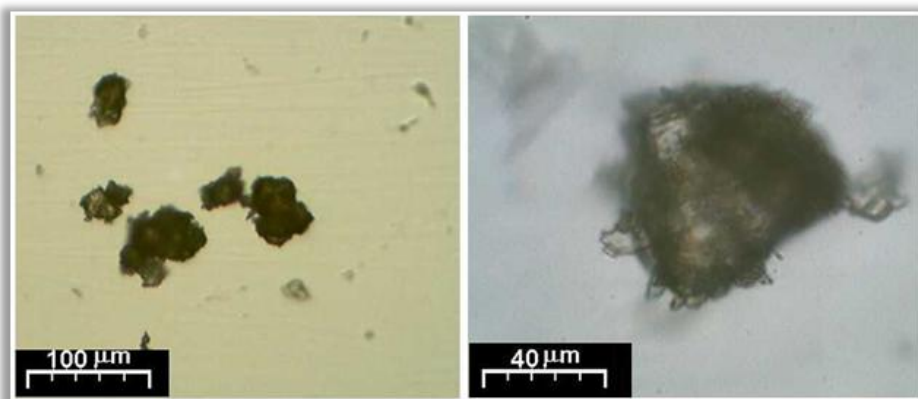


Figura 5.8 – Imagens de microscopia óptica da alumina modificada com cálcio.

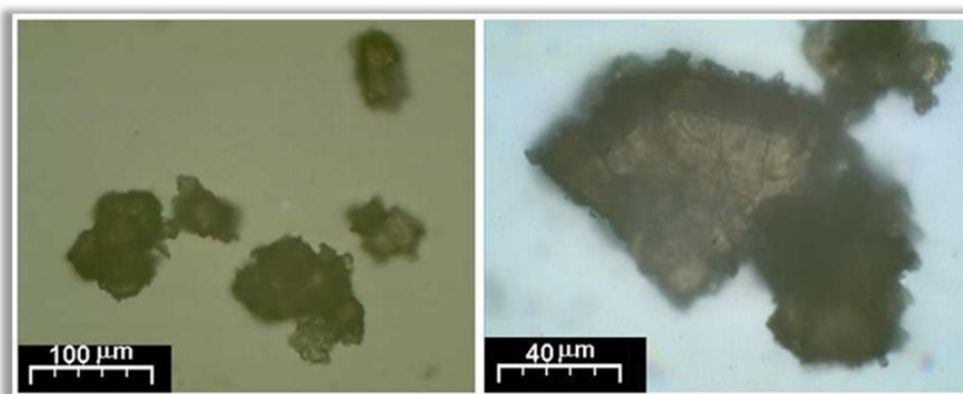


Figura 5.9 – Imagens de microscopia óptica da alumina modificada com magnésio

5.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura 5.10 pode-se observar, para a alumina pura e para as aluminas modificadas, as vibrações na região do infravermelho relativas aos estiramentos Al-O-Al na região compreendida entre 500 e 900 cm^{-1} e estiramento da ligação -OH, por volta de 3300 cm^{-1} . Para a alumina pura e para a alumina modificada com bário observou-se vibração característica de Al-OH ao redor de 1580 cm^{-1} . A alumina modificada com bário exibe uma forte absorção em 1475 cm^{-1} característica de ligação Ba-O do aluminato de bário. Com base nos espectros na região do

infravermelho para as amostras de alumina modificada com cálcio e magnésio, não foi possível confirmar a formação de aluminatos.

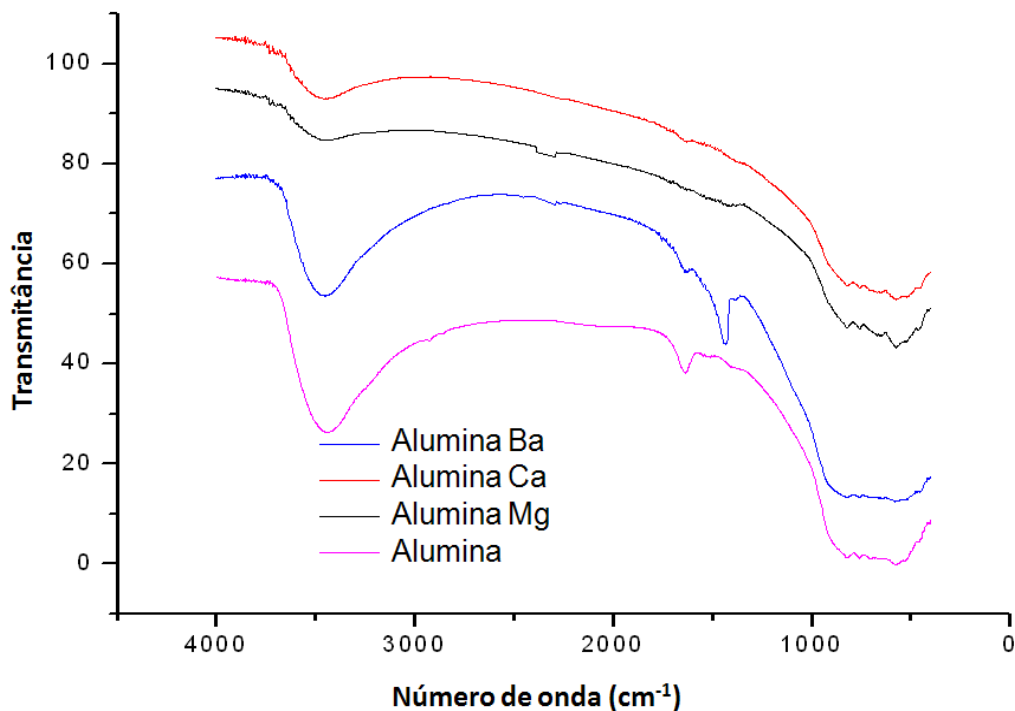


Figura 5.10 – Espectro de FTIR para a alumina pura e modificada com bário, cálcio e magnésio

5.4.3 Difração de raios X

As fases cristalinas foram obtidas com o auxílio de arquivo de difração (PDF) e o banco de dados (JCPDS – Centro Internacional para dados de Difração).

De acordo com a Figura 5.11, observa-se que a alumina APCG fornecida pela ALUMAR, tratada termicamente a 700°C por duas horas, é composta, principalmente, pela fase cristalina α -Al₂O₃ (ficha padrão JCPDS 46-1212) e por uma fase monoclinica (ficha padrão JCPDS 23-1009). Essas duas foram as únicas fases cristalinas detectadas na alumina APCG.

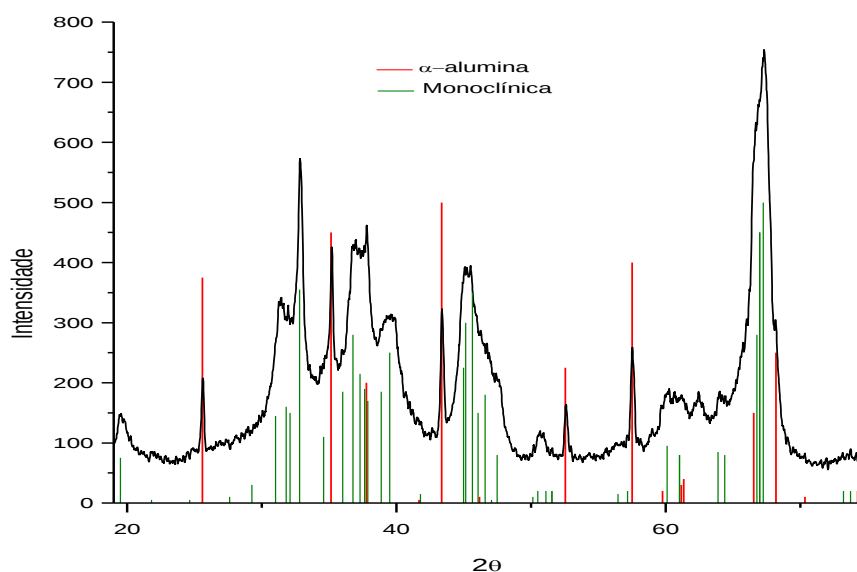


Figura 5.11 – Padrão de difração de raios X para a alumina pura

Na Figura 5.12 estão expostos os difratogramas de raios X da alumina pura e da alumina modificada com 5 % de bário. Ambas as amostras foram tratadas termicamente a 700°C por duas horas. Na amostra de alumina modificada com bário, além das fases da alumina (α - Al_2O_3 e monoclinica), foi observada a fase do aluminato de bário $\text{BaO} \cdot 4,6\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{BaAl}_{9,2}\text{O}_{14,8}$), ficha JCPDS N 33-0129. Não se observou nenhuma mudança nos picos de difração do suporte (alumina).

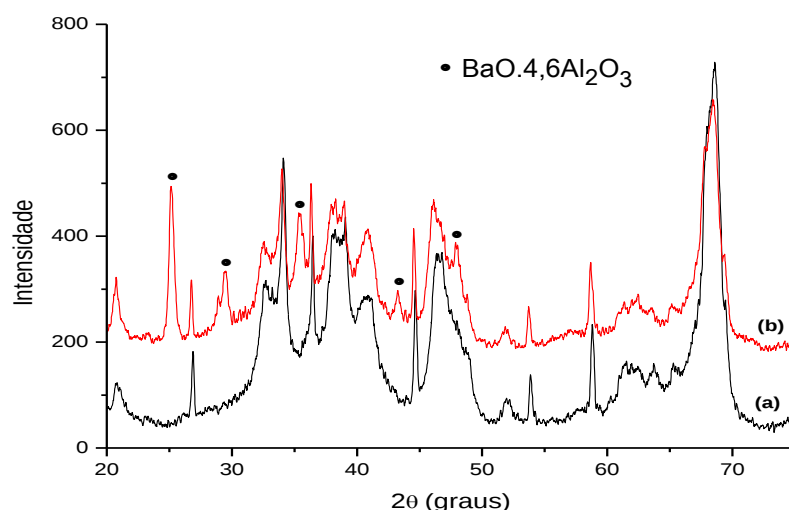


Figura 5.12 – Padrão de difração de raios X para a alumina pura (a) e alumina modificada com 5 % de bário (b).

As aluminas modificadas com 5 % de cálcio e 5 % de magnésio, tratadas a 700°C por duas horas, não apresentaram a formação de novas fases cristalinas,

vide Figura 5.13. Como na alumina modificada com bário, houve a formação do aluminato de bário, esperava-se que houvesse a formação de aluminatos de cálcio e de magnésio, porém, principalmente no caso do aluminato de cálcio as fases formadas geralmente são amorfas, com características vítreas.

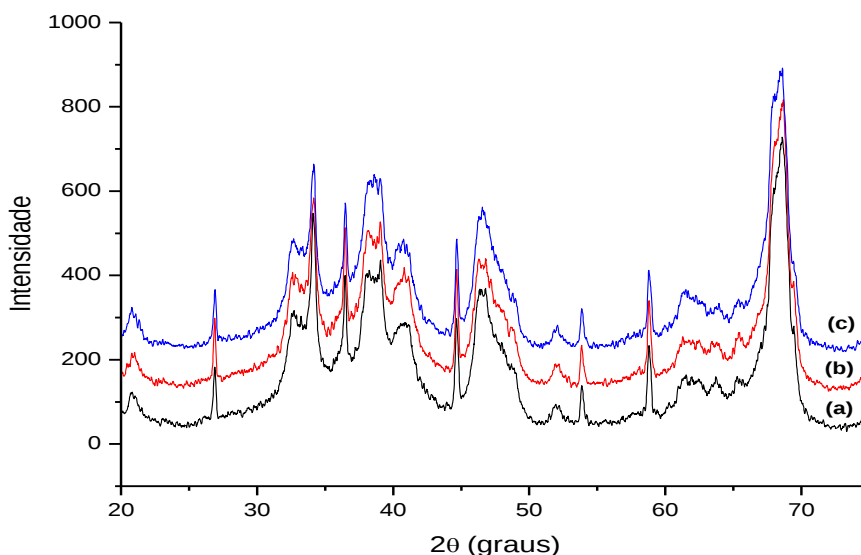


Figura 5.13 – Padrão de difração de raios X para a alumina pura (a), alumina modificada com 5 % de cálcio (b) e alumina modificada com 5 % de magnésio (c)

5.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias para a alumina pura exibem uma morfologia variada. A estrutura da alumina APCG é composta por aglomerados de grãos porosos de cerca de 5 μm . Esses aglomerados apresentam uma distribuição larga de tamanho de partícula com média em torno de 20 μm . Também se observa pequenas partículas na superfície dos grãos (Figura 5.14). Essas partículas apresentam uma distribuição estreita de tamanho de partícula, com diâmetro médio por volta de 300 nm. Essas partículas menores são esféricas ou quase esféricas. Essas características morfológicas estão de acordo com os resultados de difração de raios X, que evidenciaram a existência de duas fases cristalinas uma de α -alumina e outra monoclinica.

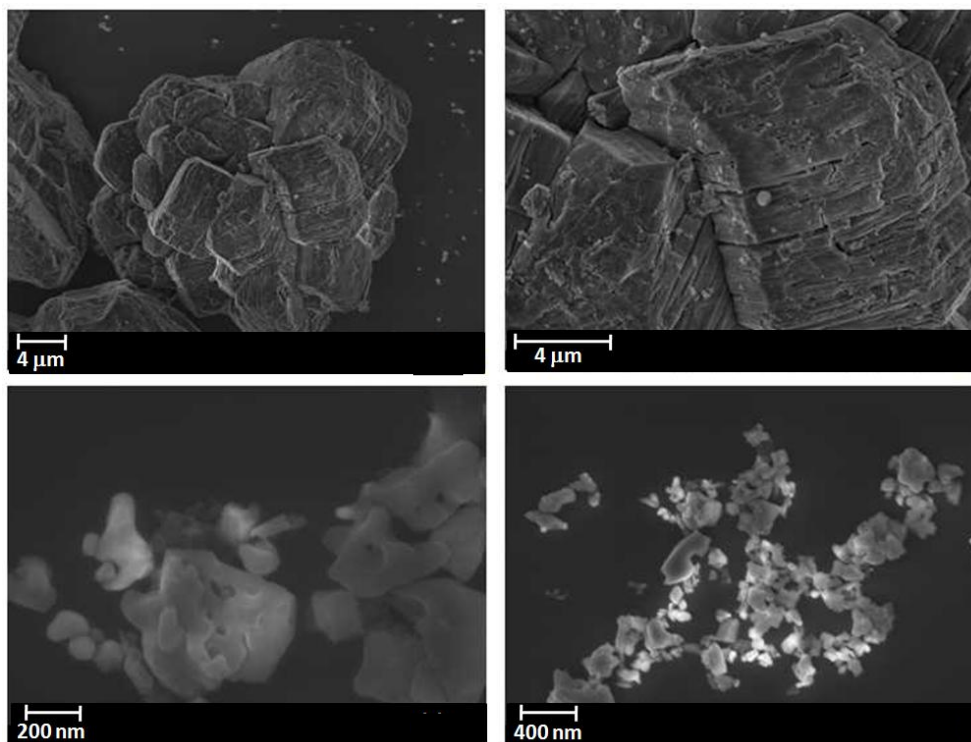


Figura 5.14 – Micrografias (MEV) da alumina pura

O catalisador obtido pela modificação da superfície da alumina com 5 % de bário exibe uma morfologia distinta da alumina pura (Figura 5.15). A morfologia dos grãos, inicialmente distribuídos em duas famílias, sofreu mudança com o surgimento de uma nova fase finamente dividida e distribuída na superfície da alumina. Essa fase de aluminato de bário é composta por partículas nanométricas que recobrem a superfície do suporte. Também se observa a formação de estrutura semelhante a mesocristal suportado na superfície da alumina. Porém, essa estrutura foi observada apenas em algumas regiões da amostra analisada. Mesmo assim, essa descoberta sugere que aluminatos podem formar mesocristais. Os mesocristais são estruturas micrométricas compostas por nanopartículas. Essa nova classe de materiais figura como a promessa de ligação entre sistemas nano e micro para uma gama de aplicações tecnológicas.

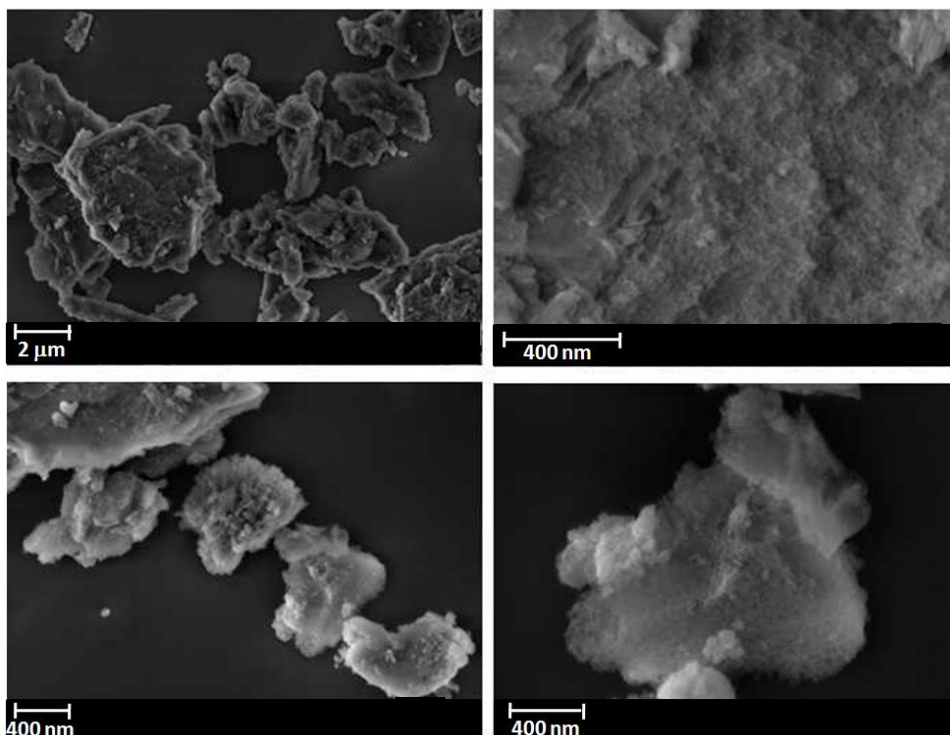


Figura 5.15 – Micrografias (MEV) da alumina modificada com 5 % de bário

Observou-se a formação de nova fase na superfície da alumina modificada com 5 % de cálcio (Figura 5.16). Essa nova fase é composta por partículas nanométricas com diâmetro médio em torno de 20 nm, que recobrem parte da superfície do suporte. Não foi possível identificar essa fase por difração de raios X, sendo assim a mesma deve estar amorfa. Esse comportamento é interessante porque nessas mesmas condições de temperatura e pressão (700°C e 1 atm), na queima direta do precursor polimérico de cálcio se observa a formação do óxido de cálcio. Isso leva a crer que essa nova fase amorfa deve ser um tipo específico de aluminato de cálcio que nessas condições ainda não se cristalizou.

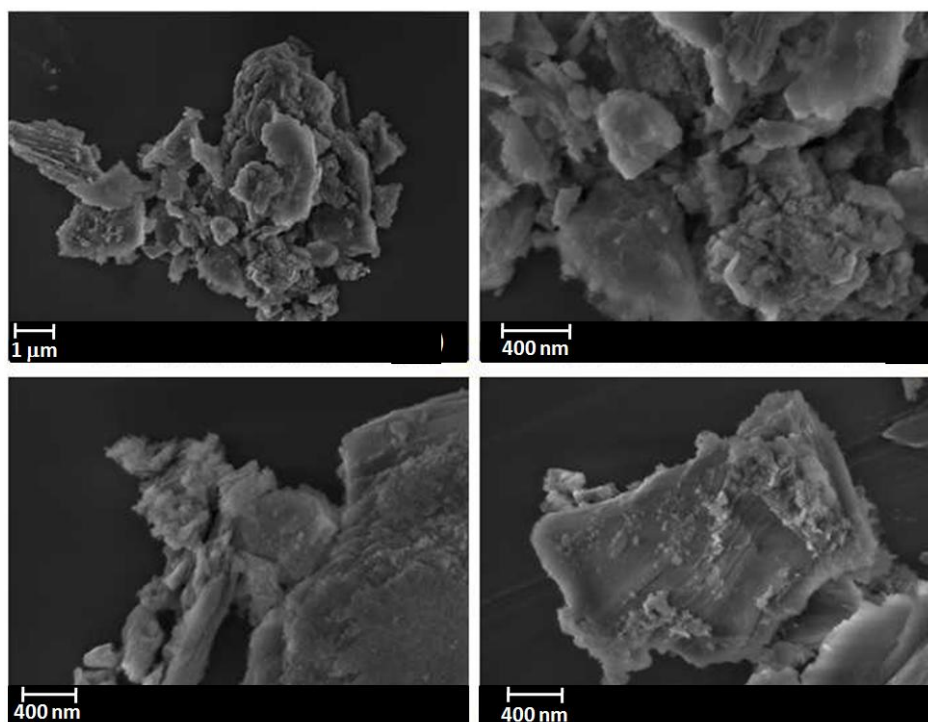


Figura 5.16 – Micrografias (MEV) da alumina modificada com 5 % de cálcio

Na Figura 5.17 observa-se uma fase finamente dispersa em parte da superfície de alguns grãos da alumina modificada com 5 % de magnésio. Essa fase tende a ser amorfa, uma vez que não se observou novas fases por difração de raios X para essa amostra. Infere-se que essa nova fase seja composta por partículas de aluminato de magnésio com diâmetro médio em torno de 20 nm.

Um dos aluminatos de magnésio mais comum é o MgAl_2O_4 . Esse composto apresenta estrutura de um espinélio. O aluminato de magnésio tipo espinélio pode ser obtido a partir de 700°C (HECK *et al*, 2005), porém, na alumina modificada com 5 % de magnésio não se observou essa ou qualquer outra fase cristalina formada por magnésio e alumínio.

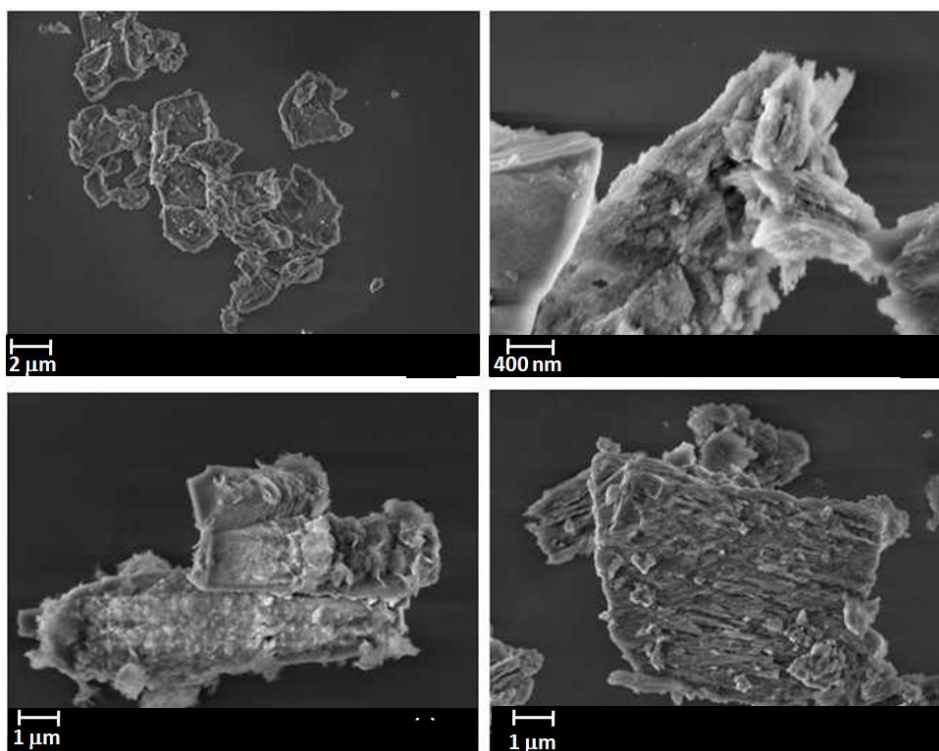


Figura 5.17 – Micrografias (MEV) da alumina modificada com 5 % de magnésio

Em nenhuma das micrografias obtidas foi observado a formação de revestimento homogeneamente distribuído na superfície das partículas de alumina para os materiais tratados termicamente a 700°C por duas horas. De forma geral, o que se observou foi uma distribuição pouco uniforme de nova fase na superfície dos grãos de alumina. Isso sugere que em outras condições experimentais possa existir a formação de um revestimento homogêneo.

5.4.5 Análise de superfície

Na Tabela 5.3 estão expostas algumas propriedades texturais da alumina pura e das aluminas modificadas com 5 % de bário, 5 % de cálcio e 5 % de magnésio. A análise dos dados mostra que ocorre uma diminuição na área específica da alumina pura após a modificação de superfície. A redução da área específica é menor para a modificação com cálcio e magnésio (15 e 17 %, respectivamente) e maior no caso da modificação com 5 % de bário (por volta de 22 %). Comportamento semelhante é observado para a área específica dos poros.

Ao se adicionar o precursor polimérico na superfície das partículas de alumina ocorre o fechamento de vários poros, alguns desses poros mesmo depois

do tratamento térmico ainda continuam fechados, ocasionando uma redução na área específica da matriz.

Todos os valores para área e volume de microporos são negativos. Esses resultados para microporos sugerem a inexistência dos mesmos na alumina pura e nas aluminas modificadas.

Os diâmetros médios de poros calculados pelo método BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951) apresentaram um leve aumento após a modificação da superfície da alumina. Esse aumento está associado à redução de área específica dos poros.

Tabela 5.3 – Propriedades texturais da alumina pura e das aluminas modificadas

PROPRIEDADE	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ .5% Ba	Al ₂ O ₃ .5% Ca	Al ₂ O ₃ .5% Mg
Área específica (BET), m ² /g	58,1985	45,2003	49,3250	48,2543
Área superficial dos poros (BJH), m ² /g	85,4605	67,8478	71,0549	73,6460
Área de microporos, m ² /g	-5,2194	-3,0669	-0,5596	-1,7742
Volume de microporos, cm ³ /g	-0,003411	-0,002278	-0,001040	-0,001577
Diâmetro médio de poro (BET), nm	13,16017	14,26250	14,19248	14,07602
Diâmetro médio de poro (BJH), nm	9,14377	9,69704	9,95603	9,41718

A Figura 5.18 ilustra as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para as amostras de alumina pura e as modificadas com 5 % de bário, 5 % de cálcio e 5 % de magnésio. Todas as isotermas apresentam o mesmo comportamento, se enquadram no Tipo IV, característico para sólidos mesoporosos (diâmetro médio de poro entre 2 e 50 nm) e histerese Tipo H1, isso indica que os poros da alumina pura e das modificadas são em forma de cilindros abertos. A diferença mais visível entre as isotermas diz respeito à quantidade de gás adsorvido, no caso da alumina pura essa quantidade é maior. Esse comportamento era esperado uma vez que a alumina pura apresenta área específica muito maior que as aluminas modificadas.

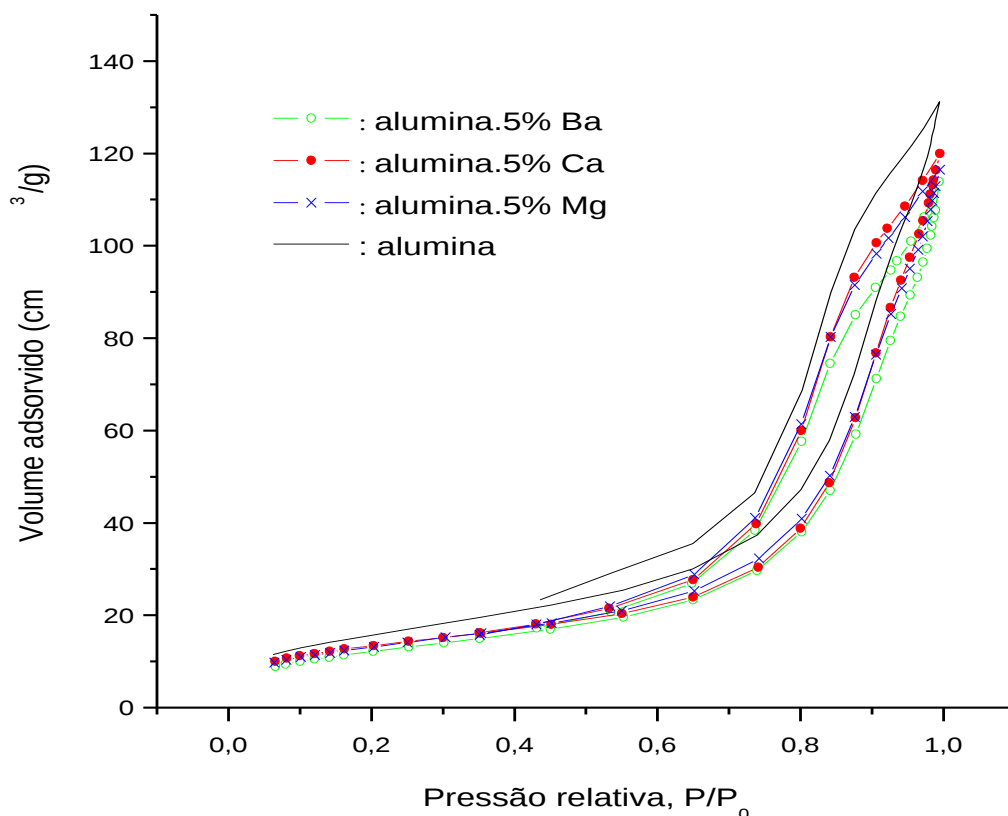


Figura 5.18 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 da alumina pura e das aluminas modificadas

Não foram observadas mudanças significativas na distribuição de tamanho de poros para a alumina pura e para as modificadas (Figura 5.19). Porém, observou-se que a curva de distribuição para a alumina pura apresenta um pico em diâmetro médio de poro em aproximadamente 4 nm. Esse pico não é observado nas demais amostras. Essa ausência pode ser explicada pelo fato de que parte dos poros da alumina pura foi fechada pelos modificadores (Ba, Ca ou Mg) e em particular aqueles de menor diâmetro.

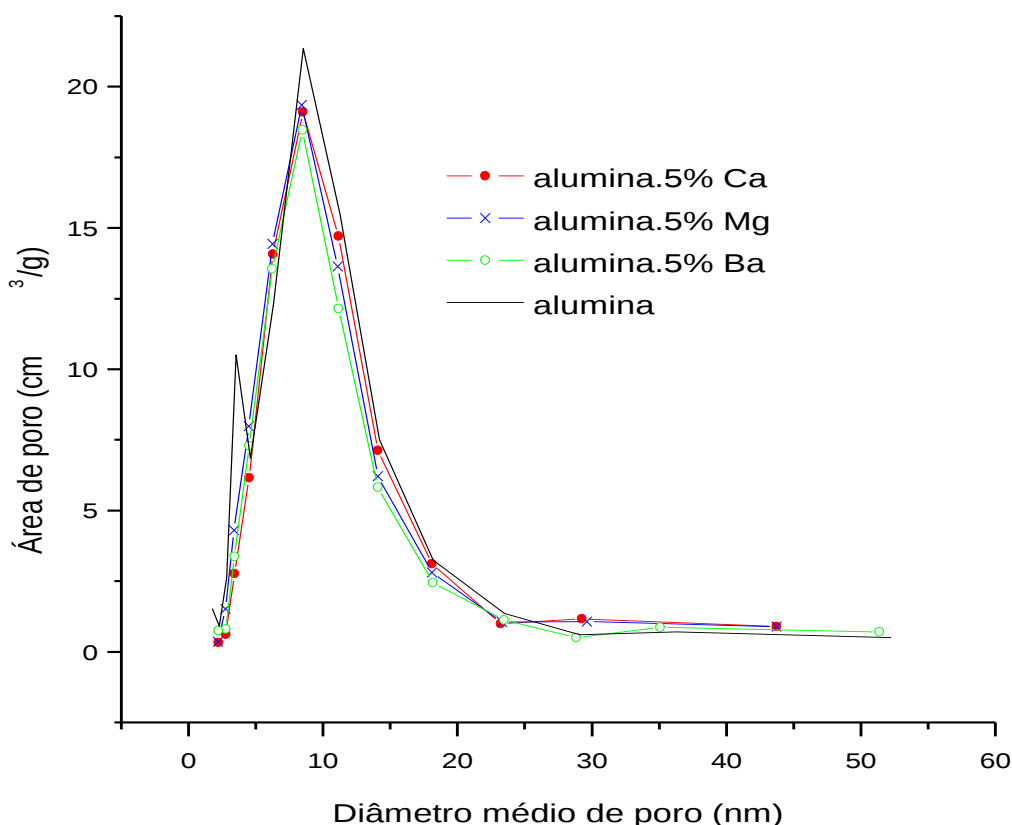


Figura 5.19 – Distribuição de tamanho de poros para a alumina pura e para as aluminas modificadas

Em todas as amostras analisadas, expostas na Figura 5.19, o diâmetro de poro mais freqüente ficou em torno de 9 nm. Esses resultados corroboram que a alumina pura e as modificadas com 5 % de bário, 5 % de cálcio e 5 % de magnésio são mesoporosas.

5.5 Aplicação dos Catalisadores na Reação de Transesterificação

Foram realizados testes iniciais de condições de reação: temperatura, teor de catalisador, tempo de reação e razão molar óleo/álcool para se obter as melhores condições reacionais no reator PARR. O catalisador utilizado para os testes iniciais foi a alumina modificada com bário. As melhores condições iniciais para 50 mL de óleo de babaçu foram: temperatura de 180°C, 2 % m/v de catalisador, tempo de reação até 16 horas e razão molar óleo/álcool 1:11.

Após a reação de transesterificação, a mistura reacional final foi constituída por duas fases, uma superior que são os alquilésteres de cadeia longa (biodiesel) e outra inferior, a glicerina, separadas por decantação e centrifugação. A fase mais densa é composta pela glicerina bruta contendo o álcool, mono e diglicerídeos e o catalisador, além de outras impurezas inerentes ao óleo vegetal. A fase menos densa é constituída por uma mistura de ésteres metílicos e álcool.

A alumina modificada com 5 % de bário apresentou os melhores resultados. A partir de 1 hora de reação já foi possível quantificar a conversão do óleo em ésteres. A Figura 5.20 exhibe os resultados de conversão do óleo de babaçu e metanol usando-se o catalisador modificado com bário. Nota-se que até 12 horas de reação a conversão atinge no máximo 20 %, enquanto que a 16 horas a conversão ultrapassa 90 %.

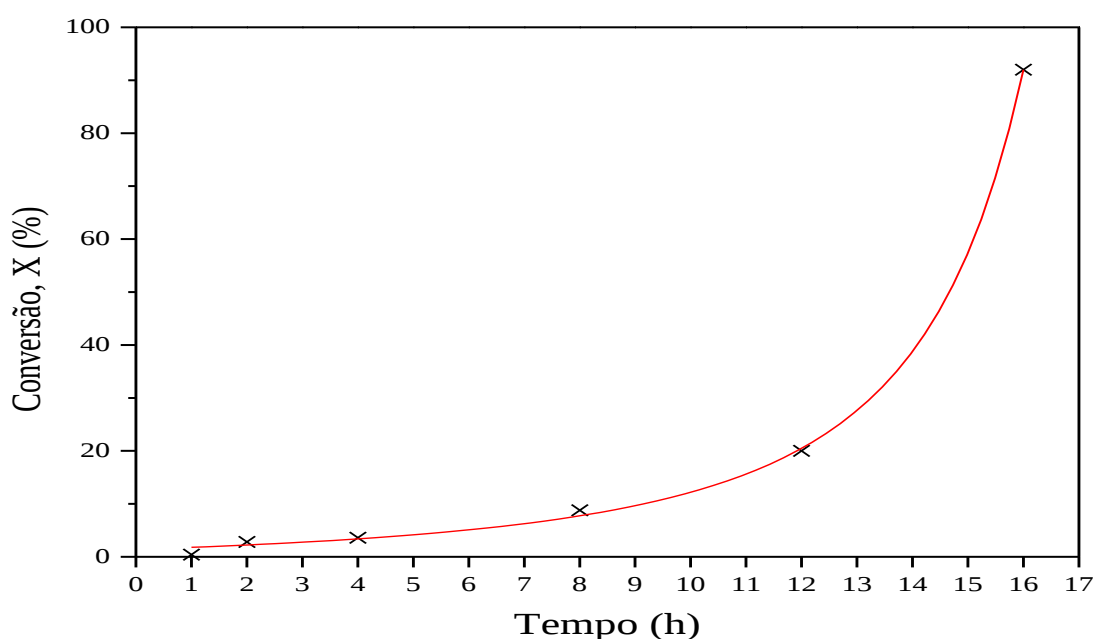


Figura 5.20 – Conversão de óleo em ésteres catalisada pela alumina modificada com 5 % de bário

Quanto à reutilização dos catalisadores, apenas o catalisador de alumina modificada com bário apresentou resultado significativo, mesmo assim os resultados mostraram que a atividade catalítica diminui rapidamente com o reuso (Figura 5.21).

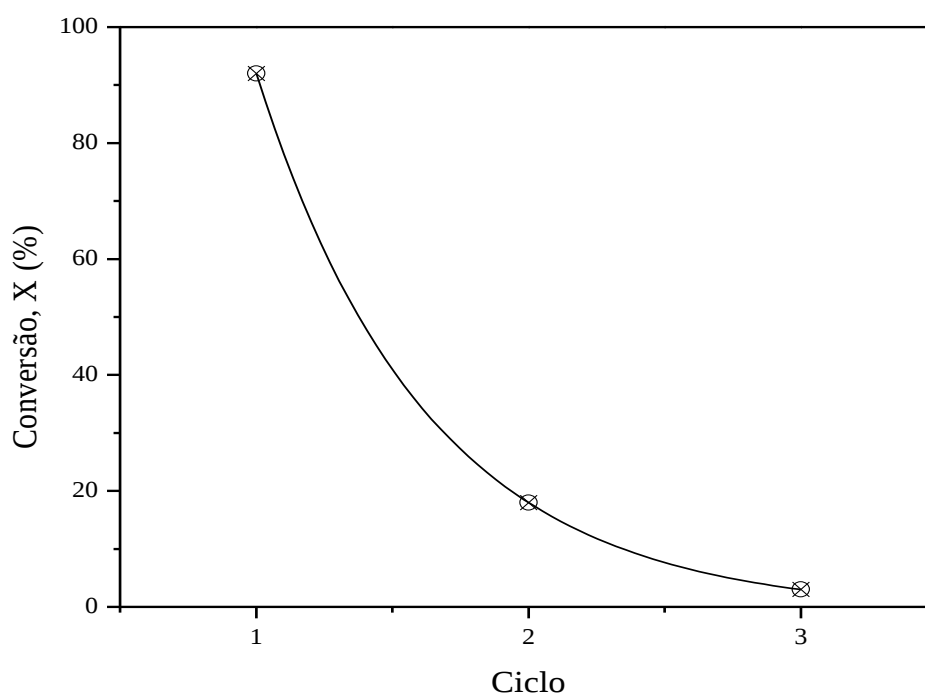


Figura 5.21 – Variação da conversão de óleo em ésteres com o reuso do catalisador

Foi observado que o catalisador de cálcio e o de magnésio após o uso formava uma pasta com a glicerina formada e isso dificultou a sua reutilização, no caso da alumina modificada com bário esse comportamento não foi visível. Essa propriedade dos materiais obtidos pela modificação da alumina com 5 % de cálcio e 5 % de magnésio pode ser usada para purificação dos ésteres obtidos, ou seja, eles podem atuar como materiais adsorventes para lavagem a seco, em especial retirada de glicerina residual em biodiesel.

As reações de transesterificação do óleo de babaçu com as aluminas modificadas com 5 % de cálcio e 5 % de magnésio somente apresentaram conversão para tempos superiores a oito horas de reação e baixo rendimento.

Percebe-se que usando-se 2 % do catalisador obtem-se resultado satisfatório apenas com 16 horas de reação para o catalisador de bário. Nessas condições os demais catalisadores não apresentaram boa atividade catalítica, sendo assim pode-se considerar que o catalisador com bário apresenta melhor atividade catalítica quando comparado aos demais catalisadores utilizados, isso pode estar relacionado a uma quantidade maior de sítios ativos encontrados no catalisador com bário e também por sua elevada basicidade.

Comparando os resultados expostos na Tabela 5.4, pode-se observar que o maior rendimento foi obtido para a reação catalisada pela alumina modificada com

magnésio. Porém, vale ressaltar algumas características desses catalisadores e diferentes condições reacionais utilizadas.

Para se obter rendimento satisfatório usando-se os catalisadores de cálcio e de magnésio foi necessário aumentar a quantidade de catalisador. Usou-se 4 % de catalisador de cálcio e 5 % de catalisador de magnésio. Nessas condições o catalisador de alumina modificada com cálcio apresentou os melhores resultados, atingindo quase 80 % de rendimento a partir de uma hora de reação e mais de 90 % de rendimento após duas horas de reação.

Tabela 5.4 – Rendimento das reações de transesterificação de óleo de babaçu com metanol

Catalisador	Catalisador (%m/v)	Metanol (mL)	Tempo (h)	Rendimento (%)
Ba 5 %	2	30	1	0,4
			2	2,8
			4	3,6
			8	8,8
			16	92,0
Ca 5 %	4	40	1	78,8
			2	93,6
			4	90,8
			8	94,0
			16	92,0
Mg 5 %	5	30	1	9,2
			2	23,2
			4	84,8
			8	92,8
			16	96,6

A Figura 5.22 ilustra o cromatograma do biodiesel metílico obtido a 16 horas na presença do catalisador alumina modificada com bário. Nessa figura os picos intensos, com exceção dos picos em 1,148 min (solvente - heptano) e 11,721 min (padrão interno – heptadecanoato de metila), estão associados aos ésteres metílicos obtidos da transesterificação do óleo de babaçu. O teor de éster

metílico calculado segundo a norma EN14103 para esse biodiesel foi igual a 91,54 %.

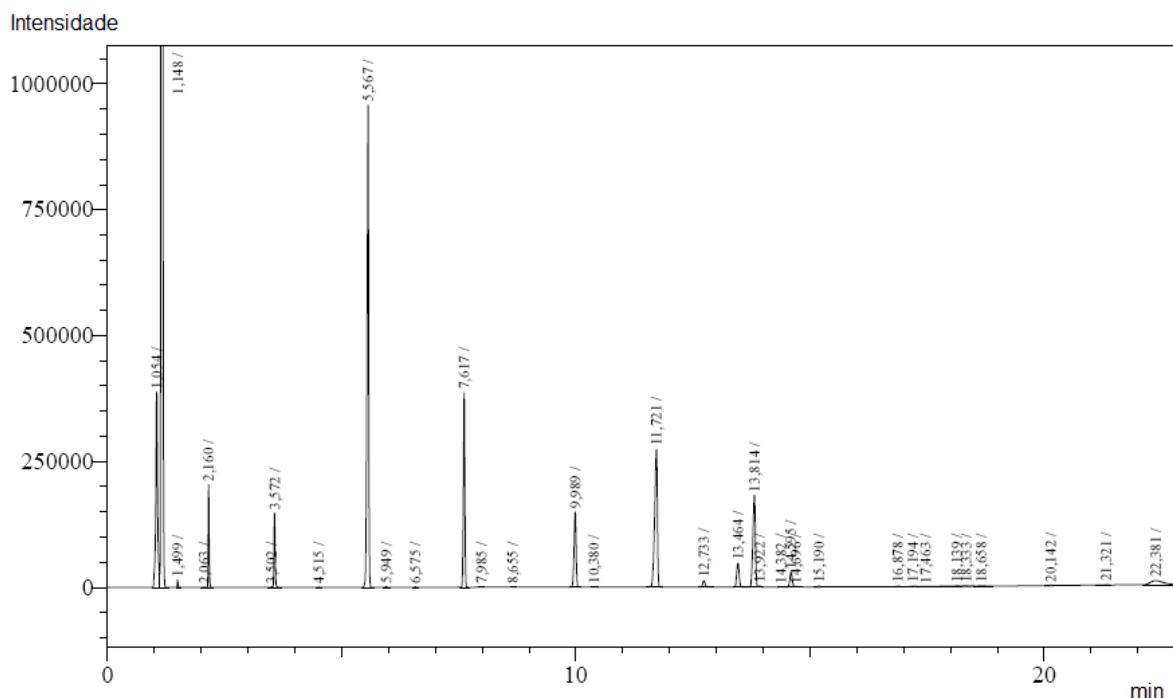


Figura 5.22 – Cromatograma do biodiesel metílico de babaçu utilizando como catalisador alumina modificada com bário com 16 h de reação

O mesmo procedimento foi aplicado para os biodieseis obtidos na presença dos catalisadores de cálcio e de magnésio. O teor de ésteres metílicos calculado para o biodiesel na presença do catalisador de alumina modificada com cálcio (16 h) obteve conversão de 95,15 %. Quando se utilizou o catalisador de alumina modificada com magnésio (16 h) obteve-se conversão de 88,89 % de ésteres metílicos.

6

CONCLUSÃO

A análise dos resultados apresentados e discutidos permite concluir que:

- Os precursores poliméricos foram obtidos a partir dos metais alcalinos terrosos de Ba, Ca e Mg com êxito;
- A alumina APCG fornecida pela ALUMAR foi selecionada dentre as demais como suporte catalítico por apresentar-se como pó finamente dividido, de fácil dispersão em água e facilidade de separação da mistura reacional por filtração simples;
- Ocorreu à modificação na superfície da alumina com os óxidos de metais alcalino-terrosos, no entanto não foi observada a formação de revestimento nos grãos dos catalisadores;
- Os catalisadores foram caracterizados morfologicamente e estruturalmente, sendo que apenas a alumina modificada com bário apresentou uma nova fase cristalina (aluminato de bário);
- Modificações de 1,0 e 2,0 % em mol de metal alcalino-terroso (Ba, Ca e Mg), em relação a alumina, não produziram bons resultados quanto a conversão de óleo em ésteres, apenas os modificados com 5 % apresentaram bons resultados;
- A alumina modificada com 5 % de bário exibiu os melhores resultados de conversão de óleo em ésteres quando foram utilizados 2 % de catalisador, porém, o catalisador que apresentou melhores resultados foi a alumina com cálcio a 4 % no meio reacional. No entanto, o único catalisador que mostrou atividade no reuso foi a alumina modificada com bário.

A obtenção de catalisadores cerâmicos a partir da aplicação do revestimento superficial de óxidos de metais alcalinos terrosos em alumina comercial apresentou-se como uma excelente rota para a preparação de novos catalisadores para reação de transesterificação e, consequentemente para a produção de biodiesel.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Otimizar as condições reacionais com uso de ferramenta estatística;
2. Estudar o reuso dos catalisadores;
3. Estudar a seletividade dos catalisadores para outros óleos e gorduras;
4. Aplicar os catalisadores aqui obtidos em outros tipos de reações como, por exemplo, eterificação.

REFERÊNCIAS

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; EINLOFT, S.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z.; "New metal catalysts for soybean oil transesterification", **Journal Of The American Oil Chemists Society**, v. 80, n. 6, p. 601-604, 2003.

ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustível. Resolução nº. 7, de 19 de março de 2008 (DOU 20.3.2008). Regulamento Técnico nº 01/ 2008. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2008.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Ministério da Saúde, 2009. Resolução n. 482, de 23 de setembro de 1999.

ARAÚJO, G. S. **Produção de biodiesel a partir de óleo de coco (*Cocos nucifera* L.)**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química – UFRN, Natal, RN, 104f. 2008.

ARRIETA, A. R. A.; GARRIDO, J. A. P.; CASTELLANOS, F. J. S. Transesterificación del aceite de palma com metanol por catálisis heterogênea. **Revista Ingeniería e Investigación (58)**, v. 25, n. 2, p. 71-77, ago de 2005.

ASSEMA – Associação em Áreas de Assentamento no Estado do Maranhão. Disponível em: <http://www.assema.org.br/home2/oque_e_planta.htm> Acesso em: nov 2009.

ATAYA, F.; DUBE, M. A.; TERNAN, M. Acid-catalyzed transesterification of canola oil to biodiesel under single and two-phase reaction conditions. **Energy & Fuels**, v. 21 n. 4, p. 2450-2459, 2007.

ATTIA, S. M.; WANG, J.; WU, G. M.; SHEN, J.; MA, J. H. Review on sol-gel derived coatings: Process, techniques and optical applications. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 18, n. 3, p. 211-218, 2002.

BADER, A. R.; CUMMINGS, L. O.; VOGEL, H. A. Transesterification .1. beta-keto esters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 9, p. 4195-4197, 1951.

BAO, Y. H.; NICHOLSON, P. S. AlPO_4 coating on alumina/mullite fibers as a weak interface in fiber-reinforced oxide composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 2, p. 465-470, 2006.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. **The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms.** *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73 (1), pp 373–380

BAUMHOF, P.; MAZITSCHKE, R.; GIANNIS, A. A mild and effective method for the transesterification of carboxylic acid esters. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 40, n.19, p. 3672, 2001.

BOFFA, V.; TEN ELSHOF, J. E.; BLANK, D. H. A. Preparation of templated mesoporous silica membranes on macroporous alpha-alumina supports via direct coating of thixotropic polymeric sols. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 100 n. 1-3, p. 173-182, 2007.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H.; TELLER, E., **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers** *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309-319.

CHEN, I-W.; WANG, X-H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**, v. 404, n. 6774, p. 168-171, 2000.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.

CORMA, A.; IBORA, S.; PRIMO, J. Catalysts for the production of fine chemicals: production of food emulsifiers, monoglycerides, by glycerolysis of fats with solid base catalysts. **Journal of catalysis**, v. 173, p. 315-321, 1998.

DI SERIO, M.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E.; Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 9, p. 3009-3014, 2006.

DÖRRE D., HÜBNER H. **Alumina: Processing, Properties, and Applications**, Springer-Verlag, 1984 ,p.194..

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Caloust Gulbenkian, 1989.

FREEDMAN, B.; KWOJEK, W. F.; PRYDE, E. H. Quantitation in the analysis of transesterified soybean oil by capillary gas chromatography. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 6, p. 1370-1375, 1986.

GEORGE, E. R.; PORTER, R. S. Novel-approach for the processing of thermotropic liquid-crystal polymers thermodynamics and solid-state transesterification. **Macromolecules**, v. 19, n.1, p. 97-105, 1986.

GHESTI, G. F. **Estudos de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia RAMAN**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, 2006.

GREGG, S.J. & SING, K.S.W. **Adsorption, surface area, and porosity**. London, Academic Press, 1982. 303p.

GREMILLARD, L.; CASADEI, R.; SAIZ, E.; TOMSIA, A. P. Elaboration of self-coating alumina-based porous ceramics, **Journal of Materials Science**, v. 41, n.16, p. 5200-5207, 2006.

GRYGLEWIC, S. Alkaline-earth metal compounds as alcoholysis catalysis for ester oils synthesis. **Applied Catalysts A: General**, v. 192, p. 23-28, 2000.

HAITAO, L.; XIE, W. Transesterification of soybean oil to biodiesel with Zn/I₂ catalyst. **Catalysis Letters**, v. 107, p. 1-2, February 2006.

HECK, A. L.; TAFFAREL, S. R.; HOFFMANN, R.; PORTUGAL JR., U. L.; JAHN, S. L. ; FOLETTTO, E. L. **Síntese do espinélio MgAl₂O₄ via “sol-gel”**. *Cerâmica* 51 117-120. 2005

HINO, M. & ARATA, K., **J. Chem. Soc., Chem. Comun.**, 851, 1980.

HINO, M.; KOBAYASHI, S.; ARATA, K., **J. Am. Chem. Soc.**, 101, 6439, 1979.

KIM, H. J.; KANG, B. S.; KIM, M. J.; PARK, Y. M.; KIM, D. K.; LEE. K. Y. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst, **Catalysis Today**, v. 93, p. 315-320, 2004.

LECHERCK, E.; FINIELS, A.; MOREAU, C. Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 78, n. 11, p. 1167-1169, 2001.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modifying zeolites for use in catalysis. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.

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

MACIEL, A. P.; LEITE, E. R.; LONGO, E. ; VARELA, J. A. Método sol-gel modificado para obtenção de alumina nanoencapsulada com terras raras, **Cerâmica**, v. 51, p. 52-57, 2005.

MAY, PETER HERMAN. Palmeiras em chamas: transformações agrárias e justiça social na zona do babaçu. São Luis: **EMAPA/FINEP/Fundação FORD**, 1990.

MAZZOCCHIA, C.; MODICA, G.; NANNICINI, R. Fatty Acid Methyl Esters Synthesis From Triglycerides Over Heterogeneous Catalysts In Presence Of Microwaves, **Comptes Rendus Chimie**, v.7, n. 6-7, p. 601-605, 2004.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 10 n. 3, p. 248-268, 2006.

MEIRELLES, F. S. BIODIESEL. Brasília. 2003.

MEIRELLES, F. S. O Biodiesel no Brasil e os seus Impactos sobre seus Impactos – Agricultura. **Federação da Agricultura do Estado de São Paulo**, 2004.

MKABARA, I. K.; RADU, D. R.; LIN, V. S. Y.; SHANKS, B. H. Organosulfonics acid funcyonalized mesopouros silicas for the esterification of fatty acid. **Journal of catalysis**, v. 219, 2003.

MOTERRA, C.; CERRATO, G.; EMANUEL, C.; BOLIS, V. On the Surface Acidity of Some Sulfate-Doped ZrO₂ Catalysts, **Journal of catalysis**, v. 142, p. 349-367, 1993.

NIKOLIC, L.; RADONJIC, L. Alumina strengthening by silica sol-gel coating. **Thin Solid Films**, v. 295, n. 1-2, p. 101-103, 1997.

NYE, M. J.; WILLIAMSON T.W.; DESHPANES, E.; SCHRADER J. H.; SNIVELY, W. H.; YURKEWICH T. P.; FRENCH C. L. **Journal of the American Oil Chemists Society**. v. 60, n. 8, p. 1598, 1983.

OBERLANDER, R. K. **“Aluminas for Catalysts – Their Preparation and Properties”**. Applied Industrial Catalysis, v. 3, p. 63, Academic Press, New York, 1984.

PECHINI, M. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor.** Us Pat. n. 3330697, 1967.

PEPPARD, D. F.; BROWN, W. G.; JOHNSON, W. C. Alcoholysis reactions of alkyl silicates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 68, n. 1, p. 73-75, 1946.

PRU, T. A.; ZAJIC, J. Transesterification changes in glycerol partial esters. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 47, n. 7, p. A331, 1970.

ROCHA, R. A.; MUCCILLO, E. N. S., **Efeito da temperatura de calcinação e do teor de dopante nas propriedades físicas da céria-gadolínia preparada pela complexação de cátions com ácido cítrico**, Cerâmica 47 (304) 2001, 219-224.

RODRIGUES, J. A. J. ; ZACHARIAS, M. **“Influência do teor de bicarbonato amônio na estrutura porosa das aluminas”**. Química Nova, v.16, p. 10-14, 1993.

SHAMSHUDDIN, S. Z. M.; NAGARAJU, N. Liquid phase transesterification of methyl salicylate and phenol over solid acids: kinetic studies. **Journal of Molecular Catalysis A-Chemical**, v. 273, n.1-2, p. 55-63, 2007.

SILER-MARINKOVIC, S.; TOMASEVIC, A. Transesterification of sunflower oil in situ. **Fuel**, v. 77, p. 1389-1391, 1998.

SILVA NETO, A. V.; SARTORATTO, P. P. C.; VIALI, W. R. **Preparação de óxido de níquel suportado em sílica mesoporosa**. In: 29^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. Águas de Lindóia, 2006.

SILVERSTEIN, R.M; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SMITH, G. V.; NOTHEISZ, F. **Heterogenous Catalysis in Organic Chemistry**, Academic Press; San Diego, 1999.

SMITH, M. Synthesis of deoxyribonucleoside-[3,5] cyclic phosphates by base-catalysed transesterification. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 17, p. 3586, 1964.

SOLER, M. P.; MUTO, E. F.; VITALI, A. A. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). **Ciências & Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.27, p. 717, 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, p. 2068-2071, 2007.

SUPPES, G. J.; BOCKWINKEL, K.; LUCAS, S.; BOTS, J. B.; MASON, M. H.; HEPPERT, J. A. Calcium Carbonate Catalyzed of Fat and Oils. **Journal of The American Ceramic Society**, 78, 139-145, 2001.

SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSCKOCIL, E. J.; MANKADY, P. J.; GOFF, M. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts, **Applied Catalysis A-General**, v. 257, n. 2, p. 213-223, 2004.

THOMPSON, A. M.; SONI, K. K.; CHAN, H. M.; HARMER, M. P.; WILIAMS, D. B.; CHABALA, J. M.; LEVI-SETI, R. Dopant distributions in rare-earth-doped alumina, **Journal Of The American Ceramic Society**, v. 80, n. 2, p. 373-376, 1997.

TOLSTOY, V. P.; CHERNYSHOVA, I. V.; SKRYSHEVSKY, V. A.; **HANDBOOK OF INFRARED SPECTROSCOPY OF ULTRATHIN FILMS, JOHN WILEY & SONS**, Inc., Hoboken, New JERSEy, 2003.

WANG, H.; WANG, M.; LIU, S.; ZHAO, N.; WEI, W.; SUN, Y. Influence of preparation methods on the structure and performance of CaO–ZrO₂ catalyst for the synthesis of dimethyl carbonate. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 258, p. 308–312, 2006.

WANG, S. F.; HSU, Y. F.; YANG, T. C. K.; CHANG, C. M.; CHEN, Y.; HUANG, C. Y.; YEN, F. S.; Silica coating on ultrafine alpha-alumina particles. **Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 395, n. 1-2, p. 148-152, 2005.

WATKINS, R. S.; LEE, A. F.; WILSON, K. Li-CaO catalysed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications. **Green Chemistry**, v. 6, n.7, p. 335-340, 2004.

XIE, W.; HUANG, X. Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. **Catalysis Letters**, v. 107, n. 1-2, February 2006.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. **Applied Catalysis: A. Geral**, v. 300, p. 67-74, 2006.