

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

“PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM UM REATOR DE MICRO-ONDAS
UTILIZANDO CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA, E O
DESENVOLVIMENTO DE MODELOS QUIMIOMÉTRICOS PARA
QUANTIFICAÇÃO”

SABRINA NOGUEIRA RABELO

Belo Horizonte, 25 de Fevereiro de 2015.

Universidade Federal de Minas Gerais

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Produção de Biodiesel em um Reator de Micro-Ondas utilizando Catálise Homogênea e Heterogênea, e o desenvolvimento de modelos quimiométricos para quantificação.

Sabrina Nogueira Rabelo

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Leandro Soares

Belo Horizonte – MG

Fevereiro de 2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Universitário
31270-901 - Belo Horizonte - MG
Tel.: +55 31 3409.5145
E-mail: epgmec@demec.ufmg.br

**"PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM UM REATOR DE MICRO-ONDAS
UTILIZANDO CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA, E O
DESENVOLVIMENTO DE MODELOS QUIMIOMÉTRICOS PARA
QUANTIFICAÇÃO"**

SABRINA NOGUEIRA RABELO

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "Mestre em Engenharia Mecânica", na área de concentração de "Energia e Sustentabilidade".

Dissertação aprovada no dia 25 de fevereiro de 2015.

Por:

Prof. Leandro Soares de Oliveira
Orientador - Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG

Prof. Eder Domingos de Oliveira
Departamento de Engenharia Química/UFMG

Profa. Vany Pêrpétua Ferraz
Departamento de Química-ICEx/UFMG

Dedicatória

*A Deus pela vida e a minha família, especialmente a meus pais, Marcelo e Renata,
que me apoiaram em todos os momentos.*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela minha vida e por estar sempre guiando meu caminho.

Ao meu pai, Marcelo, por toda a sabedoria transmitida, por suas palavras amigas e por sempre me acolher de braços abertos. À minha mãe, Renata, por ser sempre uma mãe amorosa, compreensiva e dedicada. Ao meu irmão, pelo carinho e pelos momentos de descontração. Sem dúvidas, sem o apoio, de vocês nada seria possível.

Ao meu namorado, Afrânio, por todo suporte oferecido nessa caminhada. Sem o seu apoio, compreensão e amor a conclusão desse trabalho teria sido muito mais difícil.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, pelas conversas descontraídas do dia-a-dia, pelos conselhos nos momentos de estresse e por todo suporte oferecido, tenho certeza que contribuíram muito para esse trabalho final.

Ao apoio de outros laboratórios da UFMG que possibilitaram a realização de algumas análises desse trabalho ajudando muito no enriquecimento do mesmo, em especial a Vany P. Ferraz, Isabel S. B. Carvalho e Alexandra A. P. Mansur.

À UFMG e ao DEMEC pela oportunidade de crescer profissionalmente e pessoalmente. À CAPES pelo apoio financeiro necessário.

Aos professores do DEMEC pelo conhecimento e instrução. E finalmente ao meu orientador e a minha co-orientadora, Leandro Oliveira e Adriana França, pela orientação, conselhos e dedicação.

Resumo

No presente trabalho, verificou-se a viabilidade da produção de biodiesel em um reator irradiado por micro-ondas, por meio da reação de transesterificação de óleo de soja com metanol como agente esterificante. A catálise homogênea, usando o metilato de sódio como catalisador, e a catálise heterogênea foram testadas afim de verificar a compatibilidade com as irradiações por micro-ondas. O catalisador heterogêneo foi preparado utilizando cascas de ovos de galinhas como material precursor. As técnicas analíticas utilizadas para a quantificação dos ésteres metílicos presentes no biodiesel foram a cromatografia a gás e a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Um modelo planejado utilizando os espectros gerados do FTIR acoplado ao método quimiométrico de regressão dos mínimos quadrados parciais demonstrou ser um método de quantificação rápido e confiável. O estudo demonstrou que a irradiação por micro-ondas pode reduzir o tempo da reação de produção de biodiesel de horas para apenas alguns minutos quando comparado com o método convencional de agitação mecânica. A utilização de micro-ondas empregando a catálise heterogênea juntamente com a análise de FTIR são métodos promissores para a indústria desse biocombustível, uma vez que, resultam na redução significativa de custos e do tempo de produção e de análise.

Abstract

In this study, it the feasibility of production of biodiesel in a microwave-assisted reactor was verified. The transesterification reaction was carried out using soybean oil and methanol as esterifying agent. Homogeneous catalysis using sodium methoxide as a catalyst and heterogeneous catalysis were tested in order to verify the compatibility with microwave irradiation. The heterogeneous catalyst was prepared with chicken egg shells as precursor material. The analytical techniques used for quantification of the methyl esters present in the biodiesel were gas chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). A model designed using the spectra generated by FTIR coupled with a partial least squares regression (chemometric model), proved to be a fast and reliable method to quantify biodiesel. The study demonstrated that irradiation by microwaves can reduce the reaction time for biodiesel production from hours to a few minutes when compared with the conventional mechanical mixing method. The use of microwaves employing heterogeneous catalysis coupled with FTIR analysis are very promising methods for the biodiesel industry, since they can significantly reduce costs and time of production and analysis.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE ABREVIATURAS.....	X
1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	16
3.2 BIODIESEL	16
3.3 MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	17
3.4 TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL	21
3.5 TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA.....	24
3.5.1 <i>Catálise Homogênea</i>	24
3.5.2 <i>Catálise Heterogênea</i>	26
3.6 MICRO-ONDAS	28
3.7 PARÂMETROS DE QUALIDADE DO BIODIESEL E MÉTODOS ANALÍTICOS	31
3.7.1 <i>Cromatografia</i>	34
3.7.2 <i>Espectroscopia</i>	36
3.8 QUIMIOMETRIA	42
3.8.1 <i>Análise de Componentes Principais (PCA)</i>	43
3.8.2 <i>Calibração Multivariada</i>	44
4 MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	46
4.2 MATERIAIS.....	46
4.3 PRODUÇÃO DO BIODIESEL	46
4.4 PRODUÇÃO DO CATALISADOR HETEROGÊNEO	49
4.5 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	52
4.5.1 <i>Refletância Total Atenuada - ATR</i>	53
4.5.2 <i>Refletância Difusa - DRIFTS</i>	53
4.6 CROMATOGRAFIA A GÁS	54
4.7 MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS	55

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	58
5.2	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS EM REATOR DE MICRO-ONDAS	58
5.2.1	<i>Resultados da Catálise Homogênea</i>	58
5.2.2	<i>Resultados da Catálise Heterogênea</i>	64
5.2.3	<i>Cromatogramas</i>	68
5.3	ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	75
5.4	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR HETEROGÊNEO	77
5.4.1	<i>Análise de Fluorescência de Raios-X</i>	77
5.4.2	<i>Análise de Difração de Raios-X</i>	81
5.4.3	<i>Análise de DRIFTS</i>	86
5.4.4	<i>Análise de termogravimetria</i>	87
5.5	MODELOS QUIMIOMÉTRICOS	90
5.5.1	<i>Análise de componentes Principais (PCA)</i>	90
5.5.2	<i>Regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS)</i>	94
6	CONCLUSÃO	98
	REFERÊNCIAS	100
	ANEXO 1 - ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DO CATALISADOR PURO ANTES DA CALCINAÇÃO	111
	ANEXO 2 - ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DO CATALISADOR PURO APÓS DA CALCINAÇÃO	113
	ANEXO 3 - ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DO CATALISADOR DOPADO COM 50% DE KOH	115
	ANEXO 4 - ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DO CATALISADOR DOPADO COM 50% DE KOH RECUPERADO	117

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 - PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM 2010 (BRASIL, 2011).	13
FIGURA 1.2 - USINAS INSTALADAS E EM FUNCIONAMENTO NO BRASIL, 2012 (TAPANES ET AL., 2013).	13
FIGURA 3.1 - PORCENTAGEM DA MÉDIA DO CUSTO TOTAL DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL (AHMAD ET AL., 2011; SILITONGA ET AL., 2011; LIN ET AL., 2011).	18
FIGURA 3.2 - TIPOS DE ÓLEOS USADOS EM CADA REGIÃO DO BRASIL (FOGAÇA, 2014).	19
FIGURA 3.3 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.	23
FIGURA 3.4 - ETAPAS DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO BIODIESEL (FONTE: DESENVOLVIDO PELO PRÓPRIO AUTOR).	23
FIGURA 3.5 - ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO (GEYDE E WEI, 1998).	29
FIGURA 3.6 - DIPOLO ALINHADO COM O CAMPO ELÉTRICO (OCTAVIO E MIRANDA, 2011).	30
FIGURA 3.7 - DIPOLOS APÓS A RETIRADA DO CAMPO ELÉTRICO (OCTAVIO E MIRANDA, 2011).	30
FIGURA 3.8 - BALANÇO DE ENERGIA DA LUZ INCIDENTE AO INTERAGIR COM UMA AMOSTRA. FONTE: STEINER, 2003.	40
FIGURA 4.1 - MONTAGEM DO MICRO-ONDAS UTILIZADO NA REAÇÃO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.	47
FIGURA 4.2 - BIODIESEL (FASE SUPERIOR) E GLICERINA (FASE INFERIOR) PRODUZIDOS A PARTIR DA CATÁLISE HOMOGÊNEA.	48
FIGURA 4.3 - BIODIESEL E GLICERINA PRODUZIDOS A PARTIR DA CATÁLISE HETEROGÊNEA.	49
FIGURA 4.4 - CATALISADOR DESENVOLVIDO DOPADO COM 50% DE KOH ANTES DA CALCINAÇÃO.	50
FIGURA 4.5 - CATALISADOR DESENVOLVIDO COM DOPAGEM DE 50% APÓS A CALCINAÇÃO.	51
FIGURA 5.1 - VARIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR: ÓLEO/ÁLCOOL (CATÁLISE HOMOGÊNEA).	59
FIGURA 5.2 - VARIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE CATALISADOR (CATÁLISE HOMOGÊNEA).	59
FIGURA 5.3 - VARIAÇÃO DO TEMPO (CATÁLISE HOMOGÊNEA).	60
FIGURA 5.4 - VARIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR PARA UM MINUTO DE REAÇÃO.	61
FIGURA 5.5 - VARIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR PARA QUATRO MINUTOS DE REAÇÃO.	61
FIGURA 5.6 - VARIAÇÃO DO TEMPO PARA UMA RAZÃO MOLAR DE 1:6.	62
FIGURA 5.7 - MÉTODO CONVENCIONAL - VARIAÇÃO DO TEMPO.	63
FIGURA 5.8 - VARIAÇÃO DA POTÊNCIA DO MICRO-ONDAS.	63
FIGURA 5.9 - RESULTADOS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADOR HETEROGÊNEO (KOH 10%).	64
FIGURA 5.10 - RESULTADOS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADOR HETEROGÊNEO (KOH 30%).	65
FIGURA 5.11 - RESULTADOS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADOR HETEROGÊNEO (KOH 50%).	66
FIGURA 5.12 - RESULTADOS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADOR PURO.	67
FIGURA 5.13 - VARIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR (CATÁLISE HETEROGÊNEA).	68
FIGURA 5.14 - CROMATOGRAMA DE UMA REAÇÃO REALIZADA COM CATALISADOR HETEROGÊNEO (KOH 50%).	70
FIGURA 5.15 - CROMATOGRAMA DE UMA REAÇÃO REALIZADA COM CATALISADOR HETEROGÊNEO RECUPERADO (KOH 50%).	71
FIGURA 5.16 - CROMATOGRAMA DE UMA REAÇÃO REALIZADA COM CATALISADOR HETEROGÊNEO PURO.	72
FIGURA 5.17 - COMPARAÇÃO ENTRE UM ESPECTRO DE BIODIESEL E UM ESPECTRO DE ÓLEO DE SOJA.	75

FIGURA 5.18 - REGIÃO DE "FINGERPRINT" DE UM ESPECTRO DE BIODIESEL E UM ESPECTRO DE ÓLEO DE SOJA.....	76
FIGURA 5.19 - ESPECTROS DAS MISTURAS DO PADRÃO OLEATO DE METILA E ÓLEO.	77
FIGURA 5.20 - ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA PARA A CASCA DE OVO PURO ANTES DA CALCINAÇÃO.	78
FIGURA 5.21 - ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA PARA A CASCA DE OVO PURO APÓS A CALCINAÇÃO.....	79
FIGURA 5.22 - ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA PARA A CASCA DE OVO DOPADA COM 50% DE KOH CALCINADA.	80
FIGURA 5.23 - ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA PARA A CASCA DE OVO DOPADA COM 50% DE KOH RECUPERADA.....	81
FIGURA 5.24 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA CASCA DE OVO PURA ANTES DA CALCINAÇÃO.....	82
FIGURA 5.25 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA CASCA DE OVO PURA APÓS A CALCINAÇÃO.	83
FIGURA 5.26 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA CASCA DE OVO DOPADA COM 50% DE KOH APÓS A CALCINAÇÃO (CC50).....	84
FIGURA 5.27 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA CASCA DE OVO DOPADA COM 50% DE KOH RECUPERADA (CC50R).	85
FIGURA 5.28 - ESPECTROS DA ANÁLISE DE DRIFTS DOS CATALISADORES.	86
FIGURA 5.29 - ANÁLISE TÉRMICA DO CATALISADOR PURO.	88
FIGURA 5.30 - ANÁLISE TÉRMICA DO CATALISADOR DOPADO COM KOH.	89
FIGURA 5.31 - SCORES DE PC 1 VERSUS PC 2.....	91
FIGURA 5.32 - PC 1 VERSUS AMOSTRAS.	92
FIGURA 5.33 - LOADINGS DE PC 1 VERSUS O COMPRIMENTO DE ONDAS cm^{-1}	93
FIGURA 5.34 - RESÍDUOS VERSUS $T^{\wedge}HOTTELING$	94
FIGURA 5.35 - CORRELAÇÃO ENTRE O REAL VERSUS O PREVISTO PARA O MODELO GERADO COM 3 VL'S E UTILIZANDO O SNV E MEAN CENTER COMO PRÉ-PROCESSAMENTOS.	97

Lista de Tabelas

TABELA 3.1 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DO USO DO METANOL.	20
TABELA 3.2 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DO USO DO ETANOL.	21
TABELA 3.3 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DA CATÁLISE HOMOGÊNEA. FONTE: (DIAS ET AL., 2008; SERIO ET AL., 2007; KAWASHIMA ET AL., 2009).	25
TABELA 3.4 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DA CATÁLISE HETEROGÊNEA. FONTE: (SHIMADA ET AL., 2002; SERIO ET AL., 2007; KAWASHIMA ET AL., 2009; KULKARNI ET AL., 2006; BORGES E DÍAZ, 2012).	26
TABELA 3.5 - REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO USANDO O ÓXIDO DE CÁLCIO.....	28
TABELA 3.6 - PADRÕES DA QUALIDADE DO BIODIESEL. FONTE: LÔBO E PEREIRA, 2009; ASTM D6751; EU EN 14214.....	33
TABELA 3.7 - PRINCIPAIS REGIÕES DO ESPECTRO. FONTE: (WORKMAN E WEIER, 2007).....	38
TABELA 3.8 - TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DE LUZ. FONTE: STEINER, 2003.	40
TABELA 3.9 - PROPRIEDADES DE ALGUNS MATERIAIS UTILIZADOS COMO CRISTAIS DE ATR. FONTE: STUART E ANDO,1996.	41
TABELA 4.1 - MISTURAS DO PADRÃO OLEATO DE METILA E ÓLEO DE SOJA PARA ANÁLISE MULTIVARIADA.	56
TABELA 5.1 - CÁLCULO DOS ÉSTERES METÁLICOS E PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS.	73
TABELA 5.2 - REPETIBILIDADE DAS REAÇÕES EMPREGADAS NO REATOR DE MICRO-ONDAS.....	74
TABELA 5.3 - RESULTADOS DOS MODELOS PLS OBTIDOS COM DIFERENTES ESTRATÉGIAS DE PRÉ-PROCESSAMENTO DE DADOS UTILIZANDO TODA FAIXA ESPECTRAL.....	95
TABELA 5.4 - RESULTADOS DOS MODELOS PLS OBTIDOS COM DIFERENTES ESTRATÉGIAS DE PRÉ-PROCESSAMENTO DE DADOS UTILIZANDO A REGIÃO ESPECTRAL DE 1800 - 600 cm^{-1}	96

Lista de Abreviaturas

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
ASTM	Sociedade Americana de Testes de Materiais (do inglês, American Society of Testing Materials)
ATR	Reflectância Total Atenuada (do inglês, Attenuated Total Reflectance)
CEN	Comitê Europeu de Normalização (do francês, Comité Européen de Normalisation)
CG	Cromatografia a gás
DEMEC	Departamento de Engenharia Mecânica
DRIFTS	Espectroscopia por Reflectância Difusa com Transformada de Fourier (do inglês, Diffuser Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)
DRX	Difração de raios-x
FAME	Éster Metílico de ácido graxo (do inglês, Fatty Acid Methyl Ester)
FFA	Ácidos graxos livres (do inglês, Free Fatty Acid)
FID	Detector de chamas por ionização (do inglês, Flame Ionization Detector)
FRX	Fluorescência de raios-x
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (do inglês, Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
ICDD	Centro Internacional de Dados de Difração (do inglês, International Center Diffraction Data)
IR	Irradiação no infravermelho (do inglês, Infrared)
KOH	Hidróxido de potássio
MSC	Multiplicative Signal Correction (Correção de Sinal Multiplicativo)
NIR	Near Infrared (Infravermelho próximo)
PC	Componente Principal (do inglês, Principal Component)
PCA	Análise de componentes principais (do inglês, Principal Component Analysis)
PLS	Regressão dos mínimos quadrados parciais (do inglês, Partial Least Square)
RMSEC	Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Calibração (do inglês, Root Mean Square Error of Calibration)
RMSECV	Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Validação Cruzada (do inglês, Root Mean Square Error of Cross Validation)

RMSEP	Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Validação (do inglês, Root Mean Square Error of Prediction)
SNV	Varição Normal Padrão (do inglês, Standard Normal Variate)
TGA	Análise Termogravimétrica ou Termogravimetria (do inglês, Thermogravimetric analysis)
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
VL	Variáveis Latentes

1 Introdução

A demanda energética mundial está crescendo continuamente, principalmente em virtude do crescimento populacional e do desenvolvimento industrial, e dos setores agrícola e de transporte. A preocupação com o esgotamento das reservas de petróleo estimulou o interesse e a procura por diversas outras fontes de combustíveis, como o biodiesel, etanol, biomassa, energia solar, dentre outros. A produção e comercialização dessas fontes alternativas de energia também tem aumentado nas últimas décadas em função de preocupações ambientais, flutuações no preço do óleo (petróleo) e restrições de oferta futura. Indústrias de biocombustíveis têm se alastrado em vários países em busca da diminuição da dependência do petróleo internacional.

Alguns autores estimam que a participação dos biocombustíveis no consumo global de combustíveis pode chegar a 8% em 2020 (indo até 12% em 2050) (DEMIRBAS, 2008). Dentre os diversos biocombustíveis considerados para substituir os combustíveis fósseis pode-se destacar o biodiesel por várias razões: é um combustível altamente biodegradável (quatro vezes a mais que o diesel de petróleo); menos tóxico; pode substituir o diesel em várias aplicações; proporciona significativa redução na emissão de sulfatos, componentes aromáticos e substâncias químicas prejudiciais ao meio ambiente; produz menos dióxido de carbono que o diesel fóssil quando se leva em consideração o ciclo de vida (incluindo cultivo, produção do óleo e conversão do biodiesel); e contribui significativamente para o crescimento da economia rural (CARRARETTO et al., 2004).

O biodiesel tem sido produzido por vários países, como os Estados Unidos, Argentina, Alemanha, França, Itália, Espanha e Brasil. Dentre esses, pode-se destacar o Brasil como o segundo maior produtor de biodiesel do mundo, atrás apenas da Alemanha. A produção brasileira no ano de 2010 foi de 2,4 milhões de m³, enquanto que a Alemanha produziu 2,6 milhões de m³, uma diferença apenas de 8%. A Argentina ficou na terceira posição, com produção de 2,1 milhões de m³ (BRASIL, 2011). Na Figura 1.1, mostra-se a produção de biodiesel mundial em 2010.

Introdução

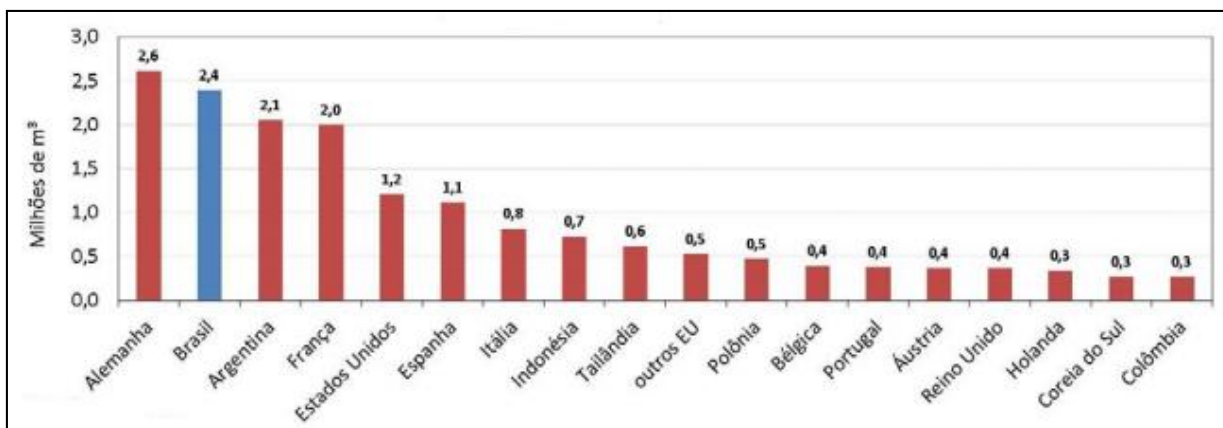


Figura 1.1 - Produção de Biodiesel em 2010 (BRASIL, 2011).

Já em 2011, o Brasil se tornou o principal mercado consumidor de biodiesel no mundo. Isso se deve, principalmente, ao crescimento da demanda doméstica (BRASIL, 2011). De 2005 a 2012, o número de usinas instaladas e em funcionamento no Brasil cresceu de oito para noventa conforme observado na Figura 1.2.

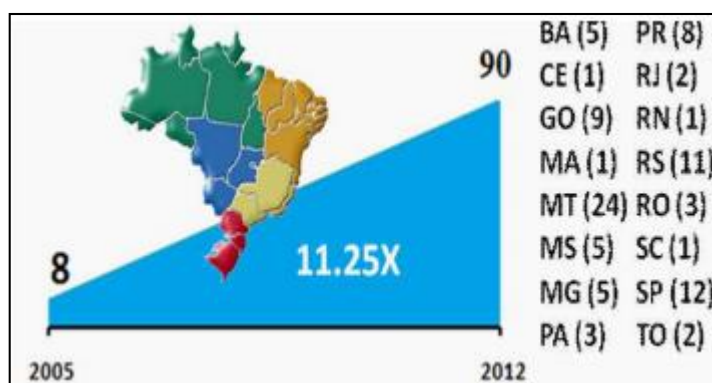


Figura 1.2 - Usinas instaladas e em funcionamento no Brasil, 2012 (TAPANES et al., 2013).

Contudo, o potencial para produção e aplicação desse biocombustível ainda é significativamente maior, ou seja, ainda há muito o que se explorar. Atualmente, pesquisas e investimentos estão voltadas para busca de novas tecnologias de produção de biodiesel, assim como o desenvolvimento de novos catalisadores, como por exemplo os heterogêneos. Novas tecnologias de produção, como a irradiação por micro-ondas e uso do ultrassom podem reduzir significativamente o tempo de reação reduzindo desta maneira os custos na produção do biodiesel. Já o uso de catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação, proporciona um biocombustível mais limpo, elimina etapas de purificação e permite a regeneração dos

Introdução

mesmos para serem reutilizados. Yuan et al. (2009) demonstrou em seu trabalho, a vantagem de se utilizar um reator irradiado por micro-ondas em relação ao aquecimento convencional, empregando a catálise heterogênea. Utilizando-se um catalisador a base de carvão ativo impregnado com ácido sulfúrico, obtiveram para as mesmas condições de reação, uma taxa de conversão de 94% de ésteres metílicos quando a reação foi realizada utilizando o micro-ondas, enquanto para o método convencional a taxa de conversão foi apenas de 46%.

Com o foco cada vez maior em questões que envolvem a sustentabilidade, a indústria de biocombustíveis também tem investido no aspecto de aproveitamento de resíduos, sejam estes industriais ou agro-alimentares. Alguns pesquisadores já estão desenvolvendo catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação proveniente de resíduos. As cascas de ovos, por exemplo, constituem um resíduo pouco valorizado, mas que apresentam um valor econômico potencial (OLIVEIRA et al., 2009).

A industrialização de ovos (ovos em pó, líquidos, congelados, entre outros) proporciona vantagens econômicas, extensão da vida útil do produto, facilidades no transporte e conservação, porém, gera um número expressivo de cascas, sendo ainda consideradas como resíduos. Sabe-se que a casca representa 10% do peso do ovo, e o resíduo gerado corresponde a cerca de 5,92 milhões de toneladas por ano em todo o mundo (OLIVEIRA et al., 2009). Segundo Viriya-empikul et al. (2010), ao se utilizar cascas de ovos como catalisador de uma reação de transesterificação via metílica, obteve-se um rendimento superior de 90% de ésteres metílicos.

A fabricação de um combustível que seja renovável juntamente com um processo de produção barato e eficaz, e que utilize resíduos industriais é um passo enorme para sanar vários problemas da sociedade atual.

Logo, o presente trabalho visa avaliar a viabilidade de produção de biodiesel em um reator irradiado por micro-ondas por meio das catálises homogênea e heterogênea, e desenvolver um método de quantificação utilizando métodos quimiométricos.

2 Objetivos

De acordo com o exposto no capítulo introdutório, esta dissertação tem como objetivo geral avaliar a viabilidade de produção eficiente de biodiesel em um reator irradiado por micro-ondas.

Os objetivos específicos do trabalho que caracterizam as principais etapas do seu desenvolvimento são:

- desenvolver um catalisador heterogêneo que seja compatível com o uso em reator irradiado por micro-ondas a partir das cascas de ovos geradas como resíduos industriais;
- desenvolver uma metodologia de calibração multivariada para análise quantitativa da composição de ésteres alquílicos de ácidos graxos do biodiesel por espectroscopia com transformada de Fourier no infravermelho médio;
- verificar os parâmetros ótimos para a produção de biodiesel utilizando as micro-ondas, como tempo de reação, razão molar álcool/óleo e porcentagem de catalisador no reator irradiado por micro-ondas.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Considerações Iniciais

Esse capítulo tem como principal objetivo proporcionar uma revisão bibliográfica com relação ao biodiesel e as matérias-primas, como o álcool e catalisadores, utilizadas no processo de produção. Faz-se também uma revisão sobre a produção desse biocombustível em um reator de micro-ondas bem como dos métodos de análises quantitativas e da aplicação de métodos quimiométricos para tal.

3.2 Biodiesel

O biodiesel, produzido de óleos vegetais ou gorduras animais, é uma alternativa viável para substituição do combustível diesel em motores, principalmente devido a semelhança de suas características físico-químicas. Quimicamente o biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos que se formam por meio de uma reação de triglicerídeos com um álcool (metanol, etanol, butanol, entre outros), na presença de um catalisador (BRASIL, 2008).

O biodiesel pode ser misturado no diesel em proporções de 1% a 99%. No Brasil, essa proporção é representada pela letra B seguida de um número. Como por exemplo, B5 é misturas de 5% de biodiesel com 95% de diesel fóssil, ou B100 é 100% biodiesel, sem nenhuma adição do diesel de petróleo. Atualmente, pelo Artigo 2º da Lei nº 11.097, de 13.01.2005, determina-se a obrigatoriedade da adição de pelo menos 5% de biodiesel ao diesel comercial (BRASIL, 2014).

Historicamente, o idealizador do uso de óleos vegetais em motores foi Rudolf Diesel por volta do ano de 1900. Rudolf Diesel testou o primeiro motor de ignição por compressão com óleo de amendoim. Segundo Ramos et al. (2011), a primeira patente (patente número 422.877) do que hoje se denomina biodiesel é do pesquisador Charles Chavanne da Universidade de Bruxelas do ano de 1937. Nesta, foi relatada a utilização de ésteres etílicos obtidos do óleo de palma por

transesterificação em meio ácido como um combustível análogo ao diesel de petróleo. Porém, o termo biodiesel só foi publicado pela primeira vez em um trabalho chinês em 1988, e posteriormente utilizado em um artigo em 1991. A partir de então, o uso do biodiesel se tornou de uso comum, principalmente devido a busca por novas fontes de energias que fossem renováveis, que diminuíssem as emissões de poluentes e aliviassem o esgotamento de reservas de combustíveis fósseis (RAMOS et al., 2011).

3.3 Matérias-primas utilizadas na produção de Biodiesel

De acordo com a matéria-prima utilizada, pode-se classificar o biodiesel em três gerações principais. A primeira geração é derivada de óleos comestíveis tais como de soja, palma, girassol, amendoim, dentre outros. Esses tipos de cultivo para produção de biodiesel têm sido extensivamente explorados ao redor do mundo. Atualmente mais de 95% do biodiesel são produzidos de óleos comestíveis (BALAT e BALAT, 2010; BALAT, 2011).

A segunda geração é derivada de óleos não comestíveis como os de nabo forrageiro, pinhão-manso, colza, mamona, entre outros. Esses óleos têm sido extensivamente investigados nos últimos anos por vários motivos dentre eles: o impacto negativo da utilização de óleos da primeira geração na cadeia alimentar, o fato de constituírem matérias-primas facilmente disponíveis em algumas partes do mundo, a promoção da redução de desmatamentos por serem mais ambientalmente e economicamente favoráveis (BALAT et al., 2010). As gorduras animais e vegetais também são consideradas matérias-primas de segunda geração. Além disso, o uso dessas gorduras para produção de biodiesel seria uma solução para a disposição apropriada dessas matérias. Contudo, o processo de transesterificação de gorduras e de óleos não comestíveis é bastante dificultado devido a presença de quantidades significativas de ácidos graxos saturados (DEMIRBAS, 2008; KARMAKAR et al., 2010).

Já a terceira geração inclui a produção de biodiesel a partir de algas. As microalgas são organismos fotossintéticos que convertem a luz solar, água e CO₂ em biomassa de maneira mais eficiente do que as plantas. É uma matéria-prima muito

Revisão Bibliográfica

promissora por apresentar elevada eficiência fotossintética na produção de biomassas, sua elevada razão de crescimento e produtividade, e alta quantidade de óleo gerado em comparação com óleos comestíveis e não comestíveis. Porém, a principal desvantagem da comercialização das algas é o altíssimo custo de produção, necessário para remoção do óleo e o uso de biorreatores de grande escala (SHARMA e SINGH, 2009; AHMAD et al., 2011; DEMIRBAS, 2008).

A disponibilidade de matérias-primas representa um dos fatores cruciais para produção do biodiesel. Sempre que possível, a matéria-prima deve obedecer dois requisitos: apresentar baixo custo e possibilidade de produção em larga escala (PINTO et al., 2005). A disponibilidade da matéria-prima depende de vários fatores como o clima regional, localização geográfica, condições locais do solo, práticas agrícolas de cada país, entre outros (AHMAD et al., 2011; KARMAKAR et al., 2010).

Nos últimos dez anos, o preço do óleo de vegetais aumentou drasticamente, atingindo a economia da indústria do biodiesel, uma vez que o custo do óleo sozinho na produção de biodiesel representa em torno de 75% do custo total da produção do biodiesel, como pode ser observado na Figura 3.1 (LIN et al., 2011).

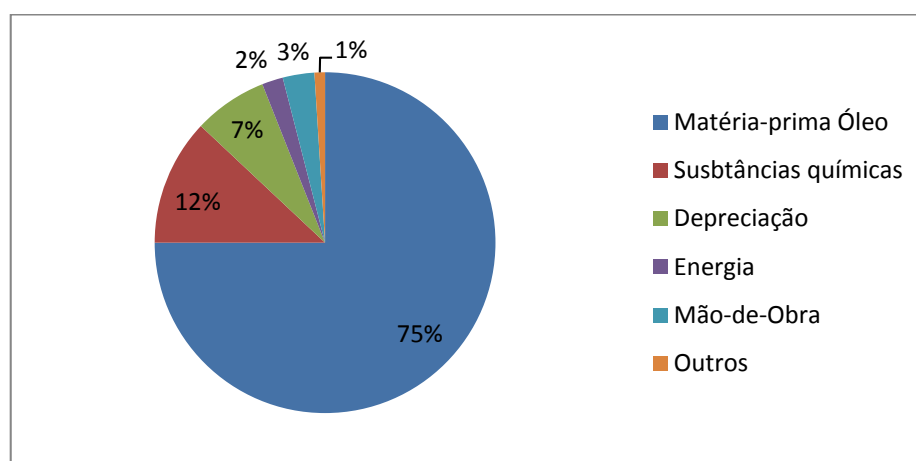


Figura 3.1 - Porcentagem da média do custo total de produção de Biodiesel (AHMAD et al., 2011; SILITONGA et al., 2011; LIN et al., 2011).

O Brasil se encontra em uma região geográfica privilegiada, pois é um país tropical, com muita luminosidade, com uma temperatura média anual e recursos hídricos que originam as mais variadas espécies vegetais que podem ser usadas como fontes de óleos para a produção do biodiesel, como o óleo de girassol, de

Revisão Bibliográfica

amendoim, de mamona, de soja, de milho, de dendê ou de palma (FOGAÇA, 2014; PINTO et al., 2005).

Atualmente, a maior parte do biodiesel produzido no Brasil é proveniente da soja (PINTO et al., 2005). Apesar da soja apresentar baixo teor de óleo por peso, seu cultivo apresenta diversas vantagens, como rápido retorno de investimento, crescimento relativamente rápido e cultivo em climas quentes ou frios. Além disso, ela pode ser armazenada por longos períodos de tempo (FOGAÇA, 2014). Na Figura 3.2, podem-se observar as matérias-primas mais utilizadas em cada região brasileira.



Figura 3.2 - Tipos de óleos usados em cada região do Brasil (FOGAÇA, 2014).

Para a produção do biodiesel, também utiliza-se, além do óleo como matéria-prima, alcoóis como o metanol ou o etanol (podendo ser outros alcoóis como o butanol, porém bem menos utilizado). Quimicamente, a diferença no biocombustível é quase nula. Apesar de muitas pesquisas com biodiesel etílico já terem sido realizadas em diversas partes do mundo, a maioria dos países, que fabricam o

Revisão Bibliográfica

biodiesel, o faz via metílica. Isso ocorre, pois, nesses países a disponibilidade de etanol de biomassa é bastante reduzida, além de que o etanol é menos reativo do que o metanol. Entretanto, o cenário brasileiro é atípico, devido principalmente a sua imensidão territorial. É fato bastante reconhecido, a importância do álcool etílico (etanol) no mercado energético brasileiro (BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2010).

A utilização de ambos os alcoóis apresenta suas próprias vantagens e desvantagens, ficando a escolha por parte de uma análise de disponibilidade e dos objetivos a serem atingidos. Um balanço de pontos fracos e fortes de cada um dos alcoóis pode ser observado nas Tabela 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1 - Vantagens e Desvantagens do uso do metanol.

Fonte: (DERMIBAS, 2005; BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2010; MOTASAMI e ANI, 2012; BARBOZA et al., 2001)

Uso do metanol	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none">• O consumo de metanol no processo de transesterificação é menor do que o etanol.• Dependendo da região, o preço do metanol é quase a metade do preço do etanol.• O metanol é mais reativo, e de menor cadeia carbônica.• Para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reação utilizando o metanol é menor.• Em relação às micro-ondas, apresenta um momento de dipolo maior que o etanol, absorvendo melhor as irradiações.	<ul style="list-style-type: none">• É praticamente imiscível no óleo, necessitando de significativa agitação mecânica para aumentar a área de contato.• Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil.• É tóxico.• Apresenta um maior risco de incêndios (mais volátil), e a chama é invisível.• O transporte é controlado pela Polícia Federal, por se tratar de matéria-prima para extração de drogas.

Tabela 3.2 - Vantagens e Desvantagens do uso do etanol.

Fonte: (DERMIBAS, 2005; BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2010; MOTASAMI e ANI, 2012)

Uso do Etanol	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none">• É mais miscível no óleo que o metanol.• Produz Biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubricidade, se comparado ao Biodiesel metílico.• Não é tão tóxico como o metanol.• Apresenta um menor risco de incêndios.	<ul style="list-style-type: none">• Os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação.• Forma uma mistura azeotrópica com a água. Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos.• Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade.

3.4 Tecnologias de produção de Biodiesel

Atualmente, existem vários estudos visando aprimorar as propriedades dos óleos vegetais para aproximar suas propriedades ao do combustível diesel. Os principais problemas enfrentados com os óleos crus são: a alta viscosidade, a baixa volatilidade e ligações poliinsaturadas. Entre os métodos utilizados para superar esses problemas, estão a pirólise, a diluição, a micro emulsão e a transesterificação, sendo a última a mais utilizada (BALAT et al., 2010; DEMIRBAS, 2008; LIN et al., 2011; DEMIRBAS e DEMIRBAS, 2007).

A pirólise é definida como a decomposição térmica da matéria orgânica na ausência de oxigênio e na presença de um catalisador (DEMIRBAS, 2008). Já existem na literatura vários estudos de pirólise de triglicerídeos para obtenção de um combustível sustentável para substituição do diesel. O processo de pirólise pode ser considerado efetivo, simples e econômico (SINGH e SINGH, 2010). De acordo com Sharma et al. (2008), a pirólise de um óleo vegetal pode gerar um produto com alto número de cetano, baixa viscosidade, aceitáveis quantidades de enxofre, água e

sedimentos. Porém, possui como principais desvantagens a geração de alta quantidade de cinzas e resíduos de carbono, como a acroléina, que é altamente cancerígena.

Outra maneira de diminuir a viscosidade e melhorar o desempenho do motor, é realizar a diluição de óleos vegetais no combustível diesel. Esse método não requer um processo químico (BALAT et al., 2010). Em um estudo realizado por Singh e Singh (2010), observou-se que a substituição de 100% do diesel por óleo vegetal não foi possível devido a alta viscosidade e os danos causados no motor. Contudo, uma mistura de 20% de óleo vegetal e 80% diesel pode ser bem sucedida. Porém este processo ainda não é sustentável por longos tempos, uma vez que pode causar danos na injeção do motor devido a elevada viscosidade (YUSUF et al., 2011).

Já a micro emulsão é definida como uma dispersão do equilíbrio coloidal de uma microestrutura isotrópica fluida que se forma espontaneamente com dois líquidos imiscíveis. Apesar de diversos trabalhos da literatura citarem a utilização do etanol, metanol, hexanol, butanol e 1-butanol (SINGH e SINGH, 2010; JAIN e SHARMA, 2010), este método ainda não é muito utilizado principalmente devido as dificuldades encontradas na estabilização na emulsão e na obtenção da diminuição significativa da viscosidade (BALAT et al., 2010).

O processo de transesterificação é sem dúvidas o melhor método para a produção de biodiesel, devido, principalmente, ao baixo custo e simplicidade (SHARMA e SINGH, 2009; BALAT et al., 2010). O processo de transesterificação, também conhecido como alcoólise, é a reação de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool para formação de ésteres de ácidos graxos e glicerina. Para que a reação seja completa é necessário que a razão molar estequiométrica seja de 1:3 de triglicerídeos para álcool. Na prática, para se obter uma maior formação dos ésteres a razão molar é aumentada no que concerne a quantidade de álcool. Isso ocorre porque a reação é reversível e o excesso de álcool é utilizado para favorecer o deslocamento do equilíbrio para o lado dos produtos. A reação pode ser catalítica ou não catalítica, mas, normalmente, um catalisador é utilizado para melhorar a taxa de rendimento da reação. Como o álcool apresenta baixa solubilidade em óleos e gorduras, a presença do catalisador se torna fundamental para aumentar a

solubilidade álcool/óleo, e aumentar, assim, a porcentagem de conversão da reação (GERIS et al., 2007). A reação pode ser catalisada por um elemento alcalino, ácido ou uma enzima. Na Figura 3.3, ilustra-se a reação de transesterificação.

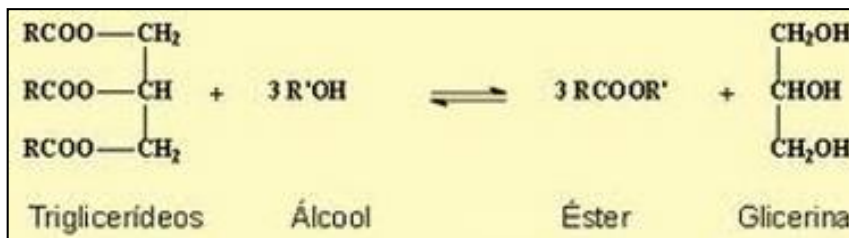


Figura 3.3 - Reação de transesterificação.

A transesterificação consiste numa sequência de três reações reversíveis consecutivas. A primeira é a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, seguida da conversão de diglicerídeos em monoglicerídeos, e finalmente, de monoglicerídeos em glicerina, formando assim uma molécula de éster para cada molécula de glicerina produzida (MEHER et al., 2006). O mecanismo da reação foi descrita em detalhes por Meher et al. (2006) e Encinar et al. (2007), na Figura 3.4 pode se observar a sequência das três reações.

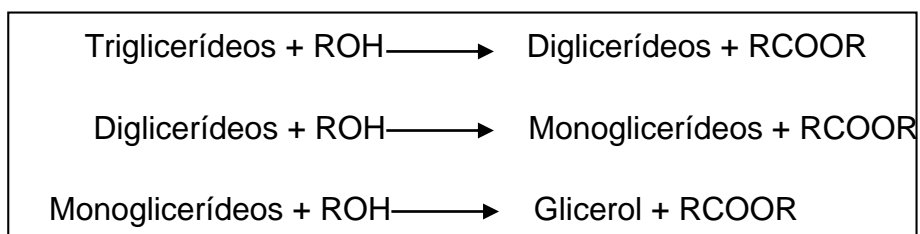


Figura 3.4 - Etapas de transesterificação do Biodiesel (Fonte: desenvolvido pelo próprio autor).

Segundo Agarwal e Das (2001), a conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos ou etílicos pela reação de transesterificação é um processo que reduz a massa molecular da molécula em um terço, reduz a viscosidade do biodiesel em uma razão de oito vezes, atingindo viscosidades muito próximas do diesel mineral, e aumentando a volatilidade consideravelmente.

A reação de transesterificação pode ser afetada por alguns parâmetros dependendo das condições de reação. A reação pode ser incompleta ou ter a conversão reduzida significativamente se alguns parâmetros não forem otimizados.

Entre esses parâmetros, pode-se destacar a quantidade de ácidos graxos livres (FFA, do inglês Free Fatty Acids) presentes no óleo ou gordura, a presença de água na mistura, o tipo de álcool e razão molar utilizada, o tipo de catalisador e sua concentração, a temperatura de reação, a agitação mecânica, o tempo de reação, e o método de purificação do produto final (SHARMA e SINGH, 2009; BALAT et al., 2010; JAIN e SHARMA, 2010).

3.5 Transesterificação Catalítica

A transesterificação de óleos por catálise pode ser realizada de duas maneiras principais, ou seja, por catálise homogênea ou da catálise heterogênea.

3.5.1 Catálise Homogênea

A catálise homogênea usada na produção de biodiesel pode ser de dois tipos: catálise homogênea alcalina ou catálise homogênea ácida. A catálise homogênea alcalina é normalmente utilizada para óleos virgens, em que a concentração de ácidos graxos livres (FFA) é baixa. Óleos com grandes concentrações de FFA tendem a saponificar, formando sabão, o que dificulta a separação. Neste caso, a catálise homogênea ácida é utilizada (DIAS et al., 2008).

A catálise homogênea alcalina normalmente é realizada com catalisadores como NaOH, CH₃ONa, KOH, entre outros. Esses catalisadores são mais econômicos quando o processo é realizado a baixas temperaturas (40-60°C), tempo reduzido de reação (30-90 minutos) e sob pressão atmosférica. Além da razão de conversão ser alta, não há nenhuma etapa intermediária. Entretanto, a catálise alcalina homogênea é extremamente higroscópica e absorve quantidades significativas de água durante o processo de estocagem (FREEDMAN et al., 1984).

Já a catálise homogênea ácida inclui catalisadores como o ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorídrico e ácido sulfônico orgânico (FREEDMAN et al., 1984). Esses tipos de catalisadores requerem um tempo de reação mais longo, com reação cerca de 4000 vezes mais lenta do que a básica, e elevadas temperaturas para a completa conversão (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000). Contudo, como vantagem, os

Revisão Bibliográfica

catalisadores ácidos não são afetados pela presença de ácidos graxos livres na matéria-prima. Esses catalisadores podem catalisar simultaneamente processos de esterificação assim como transesterificação. É uma grande vantagem pois podem produzir biodiesel a partir de matéria-prima lipídica barata, associada com uma alta concentração de FFA (óleos usados e gorduras, geralmente possuem níveis de FFA superiores a 6%).

Na Tabela 3.3, pode-se observar algumas vantagens e desvantagens da catálise homogênea alcalina e homogênea ácida.

Tabela 3.3 - Vantagens e desvantagens da catálise homogênea. Fonte: (DIAS et al., 2008; SERIO et al., 2007; KAWASHIMA et al., 2009).

Tipo de catálise	Vantagens	Desvantagens
Homogênea alcalina	<ul style="list-style-type: none">• Baixo custo.• Alta atividade catalítica (4000 vezes mais rápida que a catálise ácida).• Cinética favorável• Condições brandas de reação e pouca intensidade de energia.	<ul style="list-style-type: none">• Necessita de uma baixa quantidade de FFA presente no óleo.• Absorve água mais facilmente.• Mais suscetível a saponificação, especialmente se os teores de FFA forem maiores que 2%.• Catalisador não reutilizável.• Dificuldade em se recuperar a glicerina.
Homogênea ácida	<ul style="list-style-type: none">• Insensível a altas quantidades de FFA.• Pode atuar tanto na transesterificação como na esterificação simultaneamente.• Não há formação de sabão.	<ul style="list-style-type: none">• Reação muito lenta.• Pode ocasionar a corrosão de equipamentos.• Perdas para neutralização.• Atividade catalítica baixa.• Altas temperaturas de reação.• Reciclagem do catalisador é muito difícil, na maioria das vezes não se reutiliza o catalisador.

3.5.2 Catálise Heterogênea

Nos últimos anos, a catálise heterogênea está sendo amplamente preferida para estudos por vários pesquisadores em relação a catálise homogênea. Esse interesse não ocorre somente por parte dos pesquisadores, mas principalmente pelo meio industrial, que considera os catalisadores heterogêneos mais econômicos. Esses catalisadores são mais seletivos, separam-se mais facilmente da mistura reacional, reduzem etapas no processo e podem ser reutilizados evitando desperdícios (BORGES e DÍAZ, 2012). As principais vantagens e desvantagens dos catalisadores heterogêneos podem ser observadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Vantagens e desvantagens da catálise heterogênea. Fonte: (SHIMADA et al., 2002; SERIO et al., 2007; KAWASHIMA et al., 2009; KULKARNI et al., 2006; BORGES e DÍAZ, 2012).

Tipo de Catálise	Vantagens	Desvantagens
Heterogênea Básica	<ul style="list-style-type: none">• Reação relativamente rápida ao comparada com transesterificação ácida.• Catalisador reciclável, alta possibilidade de reuso e regeneração.• Alta seletividade.• Menor impacto ambiental e de subprodutos.• Fácil separação do produto formado.• Ambientalmente favorável.• Redução de etapas do processo.	<ul style="list-style-type: none">• Necessita de baixos teores de FFA.• Absorve água mais facilmente (higroscópico).• Razão molar álcool/óleo geralmente necessita ser maior.• Mais suscetível a saponificação, especialmente se os teores de FFA forem maiores que 2%.
Heterogênea ácida	<ul style="list-style-type: none">• Insensível a altas quantidades de FFA.• Ambientalmente amigável.• Fácil separação do produto formado.• Redução de etapas do processo	<ul style="list-style-type: none">• Baixas porosidade.• Limitação de difusão.• Alto custo.• Normalmente, necessita de altas temperaturas, alta razão molar óleo/álcool, e longos tempos de reação.

Dentre os catalisadores heterogêneos, os óxidos metálicos são os mais estudados. Estudos na literatura apontam o uso do óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio, óxido de estrôncio e misturas de óxidos em geral como os mais comumente estudados (BORGES e DÍAZ, 2012; TARIQ et al., 2012). Entre eles, pode-se destacar o óxido de cálcio, por ser um dos óxidos mais utilizados. Isso se deve ao fato do CaO apresentar vida útil prolongada, alta atividade catalítica, pouca solubilidade, principalmente com o metanol, e requerer condições moderadas de reação. Além disso, o CaO pode ser encontrado facilmente em várias fontes que são resíduos naturais ou industriais, como cascas de ovos e cascas de moluscos (CHO e SEO, 2010; VIRIYA-EMPIKUL et al., 2010). As cascas de ovos provenientes de galinhas, por exemplo, são compostas basicamente por cristais de carbonatos de cálcio (96% do peso da casca), carbonato de magnésio (1%) e fosfato de cálcio (1%), que por um processo de calcinação podem produzir o óxido de cálcio para ser usado no processo de catálise para a produção de biodiesel (NEVES, 1998).

Alguns estudos demonstram que, ao se adicionar um elemento metálico na superfície do óxido de cálcio, pode-se aumentar o caráter básico do composto melhorando a eficiência da reação. Wen et al. (2010) prepararam KF/CaO usando o método de impregnação e obtiveram uma taxa de conversão de biodiesel de 96% a 65°C. Encimar et al. (2010), desenvolveram um catalisador a base de cascas de ovos impregnadas com KNO₃ e alcançaram uma conversão de 98,5% na reação de transesterificação realizada a 65°C. Na Tabela 3.5, são listados alguns trabalhos utilizando o óxido de cálcio na produção de biodiesel e seus respectivos resultados.

Tabela 3.5 - Reações de transesterificação usando o óxido de cálcio.

Catalisador	Matéria-Prima	Condições de Reação	% Ésteres Metílicos	Referência
CaO proveniente de casca de molusco e ovos.	Óleo de Palma	T=60°C,t=2h, Metanol/óleo=18:1 Cat=10 m.m%	>90%	VIRIYA-EMPIKUL et al., 2010.
CaO provenientes de casca de ovos.	Óleo de Palma	T=65°C,t=2h, Metanol/óleo=12:1 Cat=1,5 m.m%	98%	CHO e SEO, 2010.
KNO ₃ /CaO	Óleo de Canola	T=65°C,t=3h, Metanol/óleo=6:1 Cat=1,0 m.m%	98%	Encimar et al., 2010.
KF/CaO	Árvore do sebo chinesa (<i>Triadica sebifera</i>)	T=65°C,t=2,5h, Metanol/óleo 12:1 Cat=4,0 m.m%	>97%	Wen et al., 2010.
Silicato de sódio	Óleo de soja	T=60°C,t=1,0h, Metanol/óleo 7,5:1 Cat=3,0 m.m%	~100%	GUO et al., 2010.

Nota: T= temperatura; t=tempo reacional; h=horas; Metanol/Óleo=razão molar metanol/óleo; Cat=porcentagem de catalisador em massa.

3.6 Micro-ondas

Atualmente, muitos estudos estão voltados para a produção de biodiesel empregando outras técnicas de aquecimento, como a irradiação por micro-ondas e por ultrassom. Leadbeater e Stencel (2006) reportaram que, ao utilizarem a irradiação por micro-ondas, obtiveram uma taxa de conversão de 98% de ésteres metílicos utilizando uma razão molar de 1:6 (óleo/álcool) e 5% de catalisador NaOH ou KOH. Naresh et al. (2009) relataram a produção de biodiesel utilizando o ultrassom. Após trinta minutos de reação, com razão molar 1:6 (óleo/metanol), 611 KHz e 139 W, obtiveram quase 90% de FAME's (do inglês, Fatty Acid Methyl Ester).

Na literatura, existem vários trabalhos que reportam a síntese orgânica via micro-ondas, mas, somente nas últimas décadas, que se iniciaram estudos abordando a aplicação de micro-ondas para produção de biodiesel. Uma patente nacional (GAROFALO et al., 2004) reporta a obtenção de monoalquiesteres de ácidos graxos

Revisão Bibliográfica

por meio de geradores de micro-ondas acoplados à cavidade reacional. O processo ocorre pela dissipação de energia das micro-ondas por mecanismos de polarização e condução elétrica, obtida pela alta permissividade dielétrica do meio reacional oriunda dos catalisadores (GAROFALO et al., 2004).

Recentemente, alguns trabalhos reportaram o uso do micro-ondas para produção de biodiesel utilizando a catálise heterogênea. KOBERG et al. (2012) utilizaram óxido de estrôncio (SrO) na produção de ésteres metílicos com potência de 1100 W e obtiveram 99,8% de conversão em 10 segundos. KHEMTHONG et al. (2012) investigaram a produção de biodiesel por irradiação com micro-ondas utilizando óxido de cálcio proveniente de cascas de ovos (CaO). Os resultados demonstraram que com uma razão molar álcool/óleo 18:1, potência de 900 W, 15% de catalisador, e quatro minutos de reação, obteve-se uma taxa de conversão de 96,7%.

O princípio de funcionamento de um reator de micro-ondas é baseado nas micro-ondas, que são constituídas de ondas eletromagnéticas com frequência entre 0,3 e 300 GHz, correspondendo a comprimentos de onda da ordem de 1 cm a 1 m. Encontram-se na região do espectro eletromagnético entre o infravermelho e as radiofrequências, conforme pode ser observado na Figura 3.5 (GEYDE e WEI, 1998; LIDSTRÖM et al., 2001).

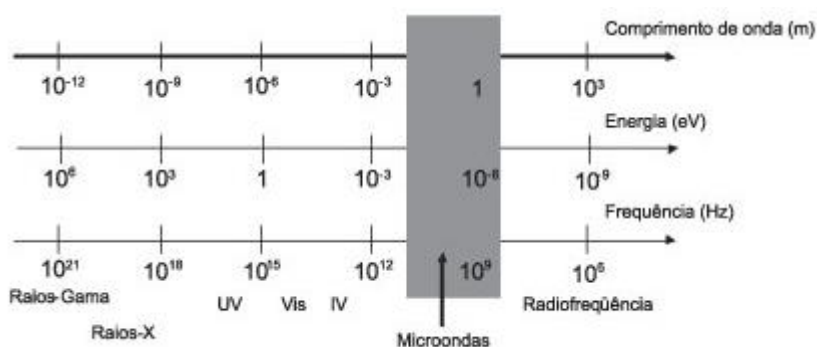


Figura 3.5 - Espectro Eletromagnético (GEYDE e WEI, 1998).

O aquecimento promovido pela irradiação por micro-ondas, ou também chamado de aquecimento dielétrico, pode ser obtido basicamente por dois mecanismos: polarização dipolar; e condução iônica. Desta maneira, quando uma reação é irradiada com micro-ondas, os dipolos ou íons presentes na mistura reacional

Revisão Bibliográfica

(moléculas com dipolos permanentes ou induzidos) alinham-se ao campo elétrico aplicado (Figura 3.6). Quando o campo é removido as moléculas voltam ao estado desordenado e a energia que foi absorvida para a orientação dos dipolos é dissipada na forma de calor (Figura 3.7). Como o campo elétrico oscila, os dipolos ou íons tendem a se realinhar ao campo elétrico oscilante e perdem energia novamente sob a forma de calor, isso ocorre, devido principalmente aos choques moleculares e perdas dielétricas (OCTAVIO e MIRANDA, 2011; SANSEVERINO, 2002).

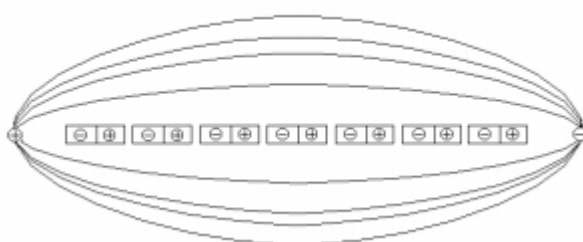


Figura 3.6 - Dipolo alinhado com o campo elétrico (OCTAVIO e MIRANDA, 2011).

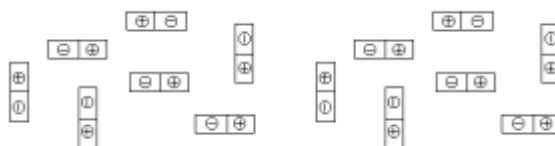


Figura 3.7 - Dipolos após a retirada do campo elétrico (OCTAVIO e MIRANDA, 2011).

O processo de irradiação por micro-ondas acelera as reações, principalmente porque a energia é dissipada diretamente para os componentes reacionais, resultando em temperaturas elevadas de forma instantânea. Dessa maneira, o calor transferido é mais efetivo do que no aquecimento convencional, e a reação pode ser concluída em um tempo bem menor (MOTASAMI e ANI, 2012). Pati et al. (2010), estimaram que o aquecimento por micro-ondas consumiu menos que 10% da energia consumida por um aquecimento convencional, para se obter a mesma taxa de conversão de ésteres metílicos em uma reação de transesterificação.

Porém, não é somente o fato de um aquecimento rápido e localizado que se justifica a intensidade com que a reação é acelerada na produção de biodiesel. Por meio de um estudo experimental e teórico (simulação molecular) realizado por Asakuma et al. (2011), concluiu-se que a irradiação das micro-ondas promove um

achatamento das moléculas de triglicerídeos fazendo com que o momento dipolo e a energia de ativação sejam reduzidos e a intensidade da vibração do grupamento carboxílico aumentada. Dessa maneira, com a molécula achatada, o espaço para o ataque do álcool à molécula de triglicerídeo é aumentado, favorecendo assim a reação de transesterificação.

Segundo Motasami e Ani (2012), o aquecimento por meio das micro-ondas é um dos melhores métodos empregados para a redução do tempo de reação, obtendo altas taxas de conversões para produção de biodiesel. Demonstraram que o uso do micro-ondas é tecnologia altamente sustentável: a energia elétrica consumida para produzir 1 kg de biodiesel é menor do que a quantidade de energia liberada posteriormente com o mesmo 1 kg desse biocombustível.

Octavio e Miranda (2011), afirmaram que, além da redução significativa dos tempos de reação, ainda pode-se citar como principais vantagens do uso de micro-ondas na síntese de uma reação: redução de produtos indesejáveis; maiores taxas de aquecimento (aquecimento extremamente rápido); economia de energia; maior seletividade e rendimento; e a redução dos custos.

3.7 Parâmetros de Qualidade do Biodiesel e Métodos

Analíticos

A especificação do biodiesel destina-se a garantir a sua qualidade e é pressuposto para se ter um produto adequado ao uso. Atualmente, as características físico-químicas e a qualidade do biodiesel devem se enquadrar nas especificações dos padrões internacionais para comercialização e utilização do mesmo como biocombustíveis.

Como o biodiesel pode ser produzido por meio de uma grande diversidade de matérias-primas e de várias origens, torna-se necessário a padronização do mesmo. O estabelecimento de padrões de qualidade visa fixar teores de limites dos contaminantes que não venham a prejudicar a qualidade das emissões da queima do

Revisão Bibliográfica

biocombustível, bem como o baixo desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte (BALAT et al., 2010; MARQUES et al., 2011).

A Áustria foi o primeiro país a definir e aprovar os padrões de qualidade para biodiesel aplicados a ésteres metílicos de colza. Subsequentemente, padrões de qualidade foram sendo estabelecidos em outros países (SHARMA et al., 2008). Atualmente, o padrão de qualidade norte-americano, elaborado pela ASTM (American Society of Testing and Materials), pela da norma ASTM D6751, e o estabelecido na União Européia pela da norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (Comité Européen de Normalisation - CEN) figuram como os mais conhecidos e são geralmente usados como referência ou base para outros padrões (KNOTHE, 2005). No Brasil, as especificações para produção do biodiesel são estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), por meio da Resolução N^o 07 de 2008 (RANP 07/08). Os padrões de qualidades presentes nesta resolução foram constituídos com base nas normas ASTM D6751 e EN 14214, conforme demonstrado na Tabela 3.6.

Revisão Bibliográfica

Tabela 3.6 - Padrões da qualidade do biodiesel. FONTE: LÔBO e PEREIRA, 2009; ASTM D6751; EU EN 14214.

Característica	Unidade	Brasil ANP 07/2008	UE EN 14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	----	Límpido e isento de impurezas	----	----
Massa específica	Kg/m ³	850-900 a 20°C	860-900 a 15°C	----
Viscosidade Cinemática a 40°C*	mm ² /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, máx. *	% volume	----	----	0,05
Ponto de fulgor, mín. *	°C	100	120	130
Destilação; 90% vol. recuperado, máx. *	°C	----	----	360
Resíduo de carbono dos (Conradson), máx.*	% massa	Em 100% de amostra 0,050	10% residual da destilação	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatadas, máx.*	% massa	0,020	0,02	----
Enxofre total, máx. *	mg/Kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx. *	----	1	1	3
Número de Cetanos *	----	Anotar	51 (mín)	47 (mín)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. *	°C	19	Por região	----
Ponto de fluidez (pour point -PP)*	°C	----	Por região	----
Ponto de névoa (cloud point -CP)*	°C	----	Por região	Registrar
Sódio + Potássio, máx.	mg/Kg	5	5	----
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/Kg	5	5	----
Fósforo, máx.	mg/Kg	10	10	10
Contaminação total, máx.	mg/Kg	24	24	----
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	96,5	----
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,50	0,50
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicérides	% massa	Anotar	0,8 (máx)	----
Diglicérides	% massa	Anotar	0,2 (máx)	----
Triglicérides	% massa	Anotar	0,2 (máx)	----
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	----
Índice de iodo	g I ₂ /100 g	Anotar	120 (máx)	----
Estabilidade a oxidação a 110°C, mín	H	6	6	----
Água, máx.	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	----	12 (máx)	----
Metil ésteres com mais que 4 insaturações	% massa	----	1 (máx)	----

*Parâmetros típicos da normalização do diesel mineral.

Os parâmetros de análise podem ser divididos em dois grupos: as propriedades físicas e a composição química. Normalmente, as propriedades físicas são aquelas provenientes da normatização do diesel mineral e os que foram originados de análises de óleos vegetais, comumente utilizados na indústria óleo-química. Pode-se citar como exemplos: a viscosidade cinemática, o ponto de fulgor, o número de cetano, o ponto de fluidez, as cinzas sulfatadas, entre outros. Apesar desses parâmetros terem origem na normatização do diesel mineral, podem fornecer resultados bastante esclarecedores quanto à qualidade do biodiesel (LÔBO e PEREIRA, 2009). Já parâmetros como o teor de éster, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos descrevem particularmente a composição química e a pureza do biodiesel (ENWEREMADU e MBARAWA, 2009).

Normalmente, a composição química é determinada por técnicas analíticas, sendo as mais utilizadas, a cromatografia e a espectroscopia (ZHANG, 2012). Por estas dessas técnicas, além de se determinar a composição química do biodiesel, pode-se determinar ainda o grau de pureza do mesmo e a taxa de conversão da reação.

O propósito do uso de métodos analíticos para o controle da qualidade do biodiesel é quantificar todos os contaminantes de uma maneira rápida, que não gere gastos excessivos, podendo até ser feito um monitoramento em linha da reação (KNOTHE, 2001).

3.7.1 Cromatografia

A cromatografia pode ser definida como um método físico-químico de separação, que se fundamenta na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis: a fase móvel e a fase estacionária. A variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias torna a cromatografia uma técnica extremamente versátil e de ampla aplicação (DEGANI et al., 1998).

Entre os diferentes tipos de técnicas de cromatografia, para a quantificação dos ésteres formados na reação de produção do biodiesel, as técnicas mais amplamente

Revisão Bibliográfica

empregadas são: a cromatografia a gás (CG), a cromatografia líquida de alta performance e a cromatografia por exclusão (TARIQ et al., 2012).

Dentre as três técnicas citadas, a CG é uma das técnicas mais utilizadas para análise do biodiesel devido ao seu alto grau de precisão para quantificação dos componentes formados e de contaminantes (ZHANG, 2012; PINTO et al., 2005). Além disso, a CG é a técnica de análise proposta para quantificação dos ésteres formados pelas normas que regulamentam esse biocombustível, a ASTM D6751 e EN 14214.

O primeiro uso da cromatografia a gás para determinação da composição química de óleos vegetais foi descrita por volta 1950 utilizando-se uma mistura de óleos de diversas sementes. O objetivo era a quantificação dos lipídeos. A partir desse marco histórico, a cromatografia a gás vem se desenvolvendo e aperfeiçoando (CRISTIE, 1989). Atualmente, devido aos mais avançados equipamentos, uma análise de lipídeos pode durar minutos, ao invés de horas e semanas.

A técnica de cromatografia a gás é fundamentada em uma fase móvel que é composta por um gás, e uma fase estacionária, sendo esta líquida. A amostra é injetada na fase gasosa e é volatizada passando pela fase líquida, a qual compõe a coluna. De acordo com as afinidades relativas dos componentes presentes na amostra, os componentes ficam retidos nas fases móvel e estacionária em tempos específicos. Desta maneira, no final da coluna através do detector, para cada componente pode-se observar um pico de concentração formado de acordo com seu tempo de retenção (CHRISTIE, 1989).

Três componentes essenciais compõem a cromatografia a gás: o injetor, a coluna, e o detector. A amostra entra na coluna através do injetor, o qual deve estar em perfeitas condições, livre de qualquer contaminação. A coluna contém a fase estacionária (fase líquida), através da qual a fase móvel (gás de arraste) carrega a amostra continuamente até chegar-se no detector. A função da coluna é permitir a partição dos constituintes da amostra a ser separada entre as fases estacionária e móvel. A coluna é auxiliada por ter a fase líquida como uma película fina com uma grande área de superfície acessível ao fluxo do gás na fase móvel. A medida que a amostra (contendo o soluto) passa pela coluna, as moléculas dos componentes sofrem partição. O gás de arraste se movimenta e as moléculas da amostra passam

a dissolver na fase líquida ficando retidas de acordo com o tempo de retenção de cada componente (CRISTIE, 1989).

No final da coluna, os detectores são responsáveis em converter a concentração do componente na fase gasosa em um sinal elétrico que é amplificado por meio de um registrador contínuo, podendo assim, monitorizar e quantificar a amostra.

Na CG pode-se usar detectores de diferentes naturezas como: por ionização de chamas (FID - Flame Ionization Detector), por espectrometria de massas (MS - Mass Spectrometry) e por capturação de elétrons.

O detector por ionização de chamas é o mais universalmente utilizado. Isso se deve principalmente a sua alta sensibilidade e estabilidade, resposta rápida e linear, e pode ser utilizado para análise de qualquer composto orgânico (CRISTIE, 1989). O princípio do funcionamento do FID é baseado na geração de íons pela da combustão de compostos orgânicos que emergem da coluna em uma chama de difusão com o hidrogênio e o ar. Vários trabalhos na literatura reportaram o uso da cromatografia a gás com detector por ionização de chamas para a análise e quantificação do biodiesel. MILINA e MUSTAFA (2013), assim como RUPPEL e HUYBRIGHS (2012), desenvolveram estudos de quantificação de biodiesel utilizando a cromatografia a gás com FID e obtiveram ótimos resultados.

3.7.2 Espectroscopia

Pode-se definir espectroscopia como o estudo da interação da luz com a matéria. A luz é composta pelas ondas elétricas e magnéticas que estão em planos perpendiculares entre si. Porém, é somente a parte elétrica da luz (chamada de vetor elétrico) que interage com as moléculas da matéria (SMITH, 1996). O número de onda $\nu(\text{cm}^{-1})$ é diretamente proporcional à energia (Eq. 3.1). O número de onda pode ser calculado pelo comprimento de onda λ (μm), da frequência $\tilde{\nu}(\text{s}^{-1})$ e da frequência angular ω (s^{-1}) da seguinte maneira:

$$E = h\nu \tag{3.1}$$

$$v = \frac{1}{\lambda} = \frac{\tilde{\nu}}{c} = \frac{\omega}{2\pi c} \quad (3.2)$$

Em que, E é a energia da luz, h é a constante de Planck ($6,626068 \times 10^{-34} \text{m}^2 \text{kg/s}$) e c é igual a $2,99793 \times 10^8 \text{m/s}$, que é a velocidade da radiação eletromagnética no vácuo (SMITH, 1996; TOLSTOY et al., 2003).

Historicamente, o primeiro relato de um estudo de investigação de espectroscopia foi em 1666, quando Isaac Newton, utilizando a região do visível do espectro eletromagnético, realizou experimentos sobre a dispersão da luz branca em várias cores utilizando um prisma de vidro triangular. Porém, foi somente em 1860, que Busen e Kirchhoff desenvolveram o espectroscópio de prisma com uma unidade integrada para o uso como um instrumento analítico. Posteriormente, foram observados espectros de emissão de várias amostras em chama, iniciando assim as análises de espectroscopia de chama (HOLLAS, 2004; BARBOSA, 2008).

As técnicas de espectroscopia tornaram-se muito importantes para diversas áreas de estudos e aplicação, principalmente devido à sua enorme capacidade sensitiva e velocidade de análise. Propriedades espectroscópicas como absorbância, fluorescência e dispersão podem fornecer informações sobre a identidade, concentração, energia, conformação ou dinâmica das moléculas, e serem sensíveis às mudanças na estrutura molecular e ao ambiente (PARSON, 2007).

Quando os átomos e as moléculas são expostos a ondas eletromagnéticas, eles se excitam de forma a sofrerem vibração, rotação, ionização, entre outros processos. Dessa forma, a região de radiação eletromagnética é muito ampla podendo ser dividida em comprimentos de ondas (WORKMAN e WEIER, 2007). Na Tabela 3.7, são mostradas as principais regiões do espectro.

Os métodos espectroscópicos têm sido reportados para a análise quantitativa do biodiesel assim como para o monitoramento em linha das reações de transesterificação (TARIQ et al., 2012). A técnica de espectroscopia mais utilizada para este fim é a espectroscopia no infravermelho médio e próximo.

Tabela 3.7 - Principais regiões do espectro. Fonte: (WORKMAN e WEIER, 2007).

Região	Número de onda/ (comprimento de onda)	Medida característica
Ultravioleta	52.632-27.778 cm ⁻¹ / (190-360 nm)	Transições eletrônicas: deslocamentos de elétrons Pi.
Visível	27.778-12.821 cm ⁻¹ / (360-780 nm)	Transições eletrônicas: medidas de cor
Infravermelho próximo (NIR)	12.821-4.000 cm ⁻¹ / (780-2500 nm)	Sobreposições e combinações de bandas de vibrações moleculares fundamentais
Infravermelho médio (MIR)	4.000-400 cm ⁻¹ / (2.500-25.000 nm)	Vibrações moleculares fundamentais
Infravermelho distante (FIR)	400-10 cm ⁻¹ / (2,5 x 10 ⁴ a 10 ⁶ nm)	Rotação molecular

3.7.2.1 Espectroscopia no Infravermelho

Espectroscopia de radiação no infravermelho (IR) utiliza a energia na região do espectro de radiação eletromagnética em que os comprimentos de onda são maiores do que na região do visível e menores do que na região das micro-ondas (são comprimentos de onda cerca de 12.800-10 cm⁻¹). Conforme já observado na Tabela 3.7, a porção do infravermelho no espectro eletromagnético pode ser dividida em três regiões: próximo, médio e distante, nomeadas de acordo com sua relação com o espectro visível (FRANCA e OLIVEIRA, 2010). As técnicas e aplicações de métodos baseados nessas três regiões diferem consideravelmente (SKOOG et al., 2002).

Atualmente, para análises de bicombustíveis, a região do infravermelho médio (região situada entre 4.000 e 400 cm⁻¹) é a mais empregada. Em alguns casos, alguns pesquisadores também utilizaram a região do infravermelho próximo (região entre 12.821 e 4000 cm⁻¹). O uso do infravermelho médio se destaca por este apresentar uma maior sensibilidade em relação ao infravermelho próximo, além de uma alta incidência de bandas espectrais na região de atuação, alta intensidade e especificidade do sinal (SKOOG et al., 2002).

Normalmente, para os espectros de biodiesel, a região do infravermelho médio de 1500-800 cm⁻¹ é conhecida como a região de "fingerprint", uma vez que os

contribuintes interagem por meio das vibrações moleculares, dando a cada componente uma forma única, que é utilizada para confirmar a identidade de cada amostra (LIN et al., 2004).

O primeiro trabalho relatando o uso do IR para monitoração de uma reação de transesterificação de óleos e gorduras foi por KNOTHE (1999), o qual desenvolveu uma fibra ótica para o método de infravermelho próximo (NIR, do inglês near infrared). A metodologia baseou-se nas diferentes regiões do espectro de 6005 a 4425-4430 cm^{-1} , onde os ésteres são dispostos em picos e os triglicerídeos em bandas, respectivamente. Escolheu-se esses picos para monitorar a reação e quantificar a mesma, uma vez que essa região foi determinada a mais representativa.

3.7.2.2 Espectroscopia por transformada de Fourier no infravermelho

A técnica FTIR (do inglês, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) foi desenvolvida no intuito de superar as limitações encontradas com instrumentos dispersivos, principalmente pelo fato de cada frequência ser medida individualmente, resultando em um lento processo de digitalização. FTIR utiliza um interferômetro, permitindo que todas as frequências sejam medidas simultaneamente. Este prevê uma seleção e quantificação muito rápida de componentes, com alta taxa de transferência de amostras. O interferograma resultante é então submetido à transformada de Fourier, a fim de ser transformado em um espectro (MADDAMS, 2001; HENDRA e BIREMBAUT, 2002).

Os espectrômetros com transformada de Fourier têm sido largamente empregados principalmente devido as suas vantagens. Como não se usam monocromadores, a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo (vantagem de Fellgett). Isto permite resoluções extremamente altas ($\leq 0,001 \text{ cm}^{-1}$). Além disso, como sofrem conversão analógico-digital, os resultados são facilmente manipulados. Afim de diminuir o ruído, combina-se o resultado de várias varreduras, assim espectros com ótima qualidade podem ser obtidos com pequenas quantidades de amostra (SILVERSTEIN e WEBSTER, 1998).

ZAGONEL et al. (2004) utilizaram FITR com a análise de múltiplas variáveis (PLS, regressão parcial de quadrados mínimos) para monitorar reações etanólicas

com óleo de soja pelos picos na região 1700-1800 cm^{-1} . O método foi considerado muito rápido e confiável para monitorar as reações transesterificação.

3.7.2.3 Técnicas de medição

A luz ao interagir com a amostra, pode ser incidida através de diferentes intensidades (I_0), ela pode ser absorvida (I_A), refletida (I_R), dispersada (I_S) ou transmitida (I_T) (STEINER, 2003). A equação 3.3 e a Figura 3.8, mostram o balanço de energia para a luz incidente em uma amostra qualquer.

$$I_0 = I_A + I_R + I_S + I_T \quad (3.3)$$

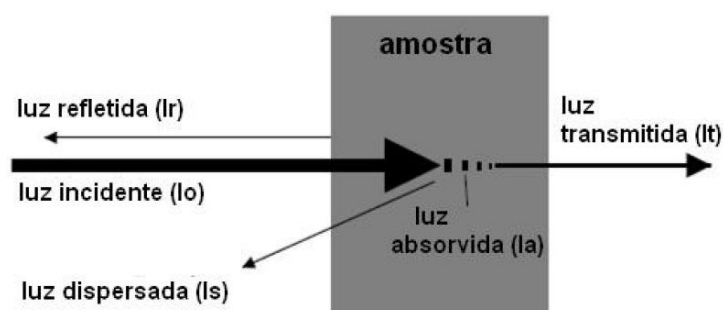


Figura 3.8 - Balanço de energia da luz incidente ao interagir com uma amostra. Fonte: STEINER, 2003.

Pela luz absorvida (I_A), pode-se obter todas as informações químicas da amostra. Contudo, a quantificação da mesma só pode ser realizada pelas medidas de I_R , I_S ou I_T e do valor I_0 conhecido (STEINER, 2003). Desta maneira, as técnicas de medição utilizadas em espectroscopia podem ser resumidas conforme apresentado na Tabela 3.8. É importante ressaltar que para o presente estudo, só serão discutidas as técnicas de medição empregadas no trabalho.

Tabela 3.8 - Técnicas de medição de luz. Fonte: STEINER, 2003.

Técnica	Medidas	Objetivo da preparação da amostra	Avaliação
Transmissão	I_0, I_T	$I_R = I_S = 0$	$I_A = I_0 - I_T$
Reflexão	I_0, I_R	$I_S = I_T = 0$	$I_A = I_0 - I_R$
Reflexão Difusa	I_0, I_S	$I_R = I_T = 0$	$I_A = I_0 - I_S$

3.7.2.4 Refletância total atenuada (ATR)

A técnica conhecida como refletância total atenuada (ATR), ou espectroscopia de reflexão interna, se baseia na reflexão de um feixe de ondas eletromagnéticas. O feixe entra no cristal e é refletido internamente até penetrar além superfície refletora onde alcança a amostra. Dessa forma, na região em que a amostra absorve o feixe de ondas, ocorre a perda de energia. A profundidade da penetração, que varia de uma fração até vários comprimentos de onda, depende do comprimento de onda da radiação incidente, dos índices de refração do cristal e do ângulo do feixe incidente em relação a interface (SKOOG et al., 2002).

Na Tabela 3.9, apresentaram os materiais mais usados para a composição dos cristais nas células de ATR. Necessariamente, esses materiais devem apresentar uma baixa solubilidade em água e um alto índice de refração. Atualmente, de modo a permitir a análise de amostras sólidas ou líquidas, diferentes designs de cristais são fabricadas (STAURT, 2004).

Tabela 3.9 - Propriedades de alguns materiais utilizados como cristais de ATR. FONTE: STUART e ANDO, 1996.

Material	Limite de utilidade (cm ⁻¹)	Índice de refração	Propriedades
KRS-5 (iodeto de tálio)	17.000-250	2,4	Solúvel em bases, ligeiramente solúvel em água, insolúvel em ácidos, tóxico
ZnSe (Seleneto de Zinco)	20.000-500	2,4	Insolúvel em água e solventes orgânicos, solúvel em ácidos e bases
Ge (Germânio)	5.000-500	4,0	Insolúvel em água, muito frágil

Segundo SKOOG et al. (2002), a maior vantagem de se utilizar ATR é que espectros de absorção são obtidos rapidamente, podendo utilizar-se de uma grande variedade de tipos de amostra, requerendo o mínimo de preparação.

3.7.2.5 Reflectância Difusa (RD)

O método de reflectância difusa, conhecido como DRIFTS (do inglês, Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform), é um dos métodos de análise de infravermelho mais antigos. A reflectância difusa na região do infravermelho médio, é

muito fraca, e portanto, esse tipo de mensuração só se tornou possível quando surgiu os métodos de rotina FITR (DRIFTS) (STEINER, 2003).

Geralmente, as amostras para esse tipo de análise se apresentam em estado sólido, em forma de pós que são diluídos em uma matriz de uma substância que apresenta alta refletividade, porém não absorve a radiação. A substância química mais utilizada para este fim é o brometo de potássio (KBr), seguido do cloreto de potássio (KCl). Além disso, o tamanho das partículas é muito importante para esse tipo de análise, uma vez que partículas menores reduzem as distorções nos espectros devidos às reflexões (BARBOSA, 2008).

Na reflexão difusa, ou DRIFTS, a energia penetra na amostra e é refletida em todas as direções. A radiação penetra na camada superficial das partículas, excitando de modo vibracional a molécula a ser analisada e, então, ocorre um espalhamento em todas as direções (FIDÊNCIO, 2001; STEINER, 2003).

Apesar da técnica ser mais empregada para amostras sólidas, também pode ser usada para amostras líquidas (BARBOSA, 2008).

3.8 Quimiometria

A evolução dos métodos analíticos instrumentais permite a obtenção de um número muito grande de informações acerca da amostra analisada. Afim de possibilitar o tratamento dessa vasta quantidade de dados, o desenvolvimento de técnicas estatísticas e matemáticas, aliado ao desenvolvimento de sistemas computacionais, também tem acompanhado esta evolução (LOBÔ e PEREIRA, 2009).

Pode-se definir a quimiometria como a aplicação de métodos matemáticos e estatísticos a dados de origens distintas para a obtenção de informações químicas de materiais, ou seja, consiste de um conjunto de técnicas de cálculo com o objetivo de promover a obtenção de informação útil de um conjunto complexo de dados, incluindo conceitos de planejamento experimental, pré-processamento de dados, estatística e análise multivariada (ROBINSON, 2001).

Os espectros no infravermelho, como exemplo, fornecem um grande número de informações, requerendo, assim, a aplicação de métodos quimiométricos para a sua interpretação (WORKMAN e WEIER, 2007).

Os métodos quimiométricos mais utilizados em análises espectroscópicas podem ser divididos em: (a) pré-processamento de dados, usados para melhorar as informações que são buscadas no estudo e reduzir a influência de informações irrelevantes; (b) métodos de classificação para agrupar amostras em função dos respectivos espectros; e (c) métodos de regressão para vincular o espectro com propriedades quantitativas da amostra (ROGGO et al., 2007).

Segundo LÔBO e PEREIRA (2004), considerando o contínuo avanço tecnológico e que relativamente poucos trabalhos utilizando métodos quimiométricos na área de biocombustíveis foram apresentados, desde a primeira aplicação em 1999, pode-se inferir que o uso desses métodos tem um futuro muito promissor. Um grande campo de aplicação está na indústria do biodiesel. As análises multivariadas, como análise de componentes principais (PCA) e a calibração multivariada, podem ser empregadas em várias aplicações, como: classificar propriedades do biocombustível, verificar fraudes e adulterações do mesmo, prever a taxa de conversão das reações de transesterificação, e até mesmo como proposto por ZAGONEL et al. (2004), monitorar uma reação *in situ* de produção de biodiesel.

3.8.1 Análise de Componentes Principais (PCA)

Dentre as técnicas utilizadas na análise multivariada, podemos destacar análise de componentes principais (PCA - *Principal Component Analysis*). A PCA é o método quimiométrico mais simples e mais amplamente difundido. Normalmente, é uma das primeiras análises a serem realizadas antes do emprego de outros métodos (VARELLA, 2008).

A proposta da PCA é expressar as informações mais significativas contidas nas variáveis originais em um pequeno número de novas variáveis, as então chamadas componentes principais da matriz em questão (TEÓFILO, 2007). As componentes principais apresentam propriedades importantes: cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais, são independentes entre si e

estimados com o propósito de reter, em ordem de estimação, o máximo de informação, em termos da variação total contida nos dados (VARELLA, 2008). Segundo Teófilo (2007), a PCA pode ser definida como uma análise exploratória utilizada muitas vezes para separar amostras ou conjuntos de dados.

3.8.2 Calibração Multivariada

A calibração multivariada, como o próprio nome já diz, utiliza várias variáveis, diferentemente na calibração univariada. É um método que está diretamente ligado à construção de um modelo que relaciona respostas obtidas a partir de determinadas concentrações das amostras em questão ou propriedades conhecidas dessas amostras. Normalmente, o principal objetivo do modelo construído é realizar previsões de concentrações ou propriedades desconhecidas a partir de repostas obtidas de novas amostras. O modelo é calibrado com um conjunto de amostras referências para as concentrações ou propriedades de interesse (TEÓFILO, 2007).

Dentre os métodos de calibração multivariada mais comumente difundidos, pode-se citar: Regressão Linear Múltipla (MLR – multiple linear regression), Mínimos Quadrados Parciais (PLS – partial least squares), Regressão por Componentes Principais (PCR – principal component regression), Redes Neurais Artificiais, entre outros (NETO et al., 2006).

Dentre os métodos citados acima, destaca-se o método de quadrados mínimos parciais (PLS), que é baseado no conceito da PCA, no qual a matriz de dados de sinais analíticos é decomposta em componentes principais. Porém, a decomposição feita no PLS difere da PCA, por também utilizar o vetor de valores de referência. Segundo Pereira (2013), o algoritmo usado faz a decomposição em variáveis que não só modelam os sinais analíticos (variáveis independentes, em X), mas também explicam a variância relacionada aos valores de referência (variáveis dependentes, em Y). Devido a esta diferença, ocorre uma pequena perda de ortogonalidade das componentes principais, e, por isso, elas recebem um nome diferente, variáveis latentes (VL).

O PLS é um método de calibração inversa, ou seja, a resposta analítica Y (concentração) é uma função do sinal analítico X (espectro). Assim, o modelo é

Revisão Bibliográfica

calculado pela decomposição simultânea de X e Y em uma soma de A variáveis latentes. X é uma matriz $n \times p$, composta por n amostras e p variáveis, e Y é uma matriz $n \times k$, composta por n amostras e k respostas analíticas. No caso mais simples e mais usual, k é igual a um, sendo o modelo criado para prever apenas uma resposta analítica (PLS-1), mas a decomposição utilizando mais de uma propriedade também é utilizada (PLS-2) (PEREIRA, 2013).

Nos últimos anos, alguns trabalhos utilizando a calibração multivariada aplicada à análise de biodiesel foram relatados. No trabalho realizado por Naresh et al. (2009), utilizou-se espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FIR), com a técnica de calibração multivariada PLS para prever adulterações nas concentrações de mistura de diesel de petróleo e biodiesel. Já Zagonel et al. (2004) também utilizaram FIR juntamente com a cromatografia por exclusão (SEC), sendo este o último método referência, na calibração multivariada por PLS para prever concentrações de ésteres etílicos da reação de transesterificação.

4 Materiais e Métodos

4.1 Considerações Iniciais

O presente trabalho foi desenvolvido no Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG (DEMEC/UFMG), no laboratório de Biocombustíveis; e no Departamento de Química, no laboratório de Cromatografia (ICEX/UFMG). A seguir estão apresentados os materiais e a metodologia empregados neste trabalho.

Esse capítulo está dividido em seis partes principais, sendo elas: materiais utilizados, produção do biodiesel, desenvolvimento e produção do catalisador heterogêneo a base de cascas de ovos, análise do biodiesel por infravermelho e análise por cromatografia a gás, e os métodos quimiométricos empregados.

4.2 Materiais

Os principais materiais utilizados para a produção do biodiesel e para o desenvolvimento do catalisador heterogêneo foram: óleo de soja da marca ABC (Uberaba, MG), metanol com 99,8 % de pureza da marca Synth (São Paulo), metilato de sódio com solução 30 % em metanol (NaOCH_3) da Isofar, hidróxido de potássio da marca Synth (São Paulo), e cascas de ovos brancas de galinha compradas em comércio local.

4.3 Produção do Biodiesel

A produção de biodiesel foi realizada pela reação de transesterificação de óleos de soja adquiridos em comércio local, na cidade de Belo Horizonte (Brasil).

O álcool utilizado em todas as reações foi o metanol. Apesar do cenário econômico brasileiro ser mais favorável a utilização do etanol, para as reações realizadas no reator irradiado por micro-ondas, o metanol é mais favorável por

Materiais e Métodos

apresentar um momento de dipolo superior ao do etanol e, por isso, mais reativo. Obtendo assim, um melhor rendimento na produção do biodiesel.

Utilizou-se dois tipos de catalisadores, um homogêneo e o outro heterogêneo. O metilato de sódio (solução 30 % em metanol – NaOCH₃), foi utilizado como catalisador homogêneo. Um catalisador heterogêneo a base de cascas de ovos foi desenvolvido no presente trabalho. Os dois catalisadores foram testados no reator de micro-ondas de modo a verificar as perspectivas.

Todas as reações foram realizadas no forno de síntese de micro-ondas Start Synth (Milestone, Itália). O reator utilizado é aberto ao meio, acoplado a um condensador espiral. Por meio de um controle digital, pode-se estabelecer os parâmetros de funcionamento do micro-ondas. Os parâmetros de entrada foram: o tempo, a temperatura (faixa de trabalho de 0 °C a 200 °C), e a potência (faixa de trabalho de 400 a 1200 Watts). Além disso, o equipamento é dotado de uma agitação magnética para facilitar a mistura dos reagentes. Na Figura 4.1, pode-se observar a montagem do mesmo.



Figura 4.1 - Montagem do reator de micro-ondas utilizado na reação de produção de biodiesel.

Com objetivo de estabelecer parâmetros ótimos para a reação de produção do biodiesel no reator de micro-ondas, variou-se o tempo, a potência, a porcentagem de catalisador (porcentagem em relação à massa do óleo), e a razão molar óleo/álcool.

Materiais e Métodos

É importante ressaltar, que para todas as reações a massa do óleo de soja utilizada foi de 50 g por reação. O cálculo dos demais parâmetros e suas variações, foram baseados nesta quantidade de matéria-prima.

A temperatura do reator não foi alterada, uma vez que a mesma é uma função da potência escolhida, ou seja, para uma temperatura de entrada muito alta, em um período de tempo muito curto, a potência se mantém constante com o objetivo de alcançar a temperatura proposta.

A cada reação de transesterificação do óleo, biodiesel e glicerina (subproduto) são formados. A separação do produto (biodiesel) e da glicerina foi realizada por decantação, utilizando um funil de separação. Cada amostra foi decantada por 24 horas. Nas Figura 4.2 e Figura 4.3, pode-se observar uma amostra decantada a partir da reação feita por uma catálise homogênea (formação de duas fases: biodiesel e glicerina) e uma por catálise heterogênea (formação de três fases: biodiesel, glicerina e catalisador), respectivamente.

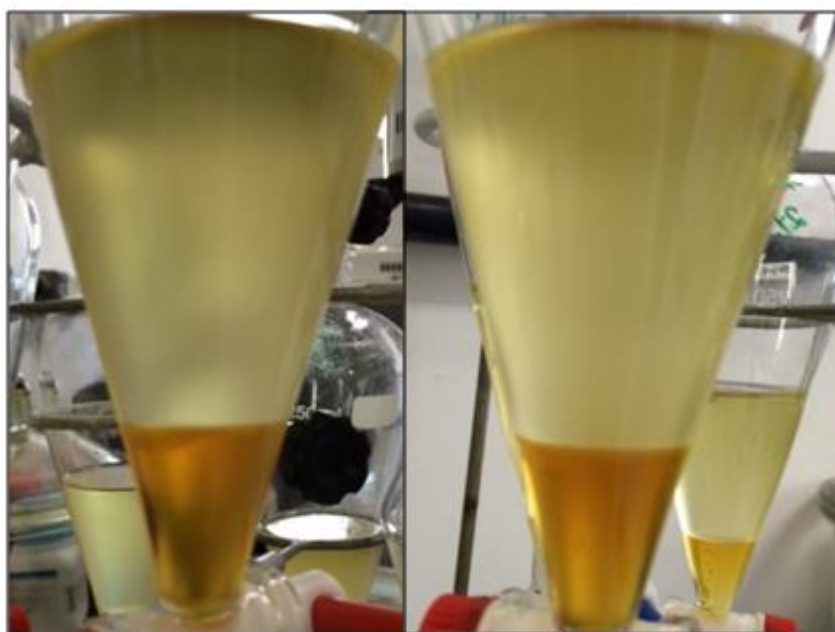


Figura 4.2 - Biodiesel (fase superior) e Glicerina (fase inferior) produzidos a partir da catálise homogênea.

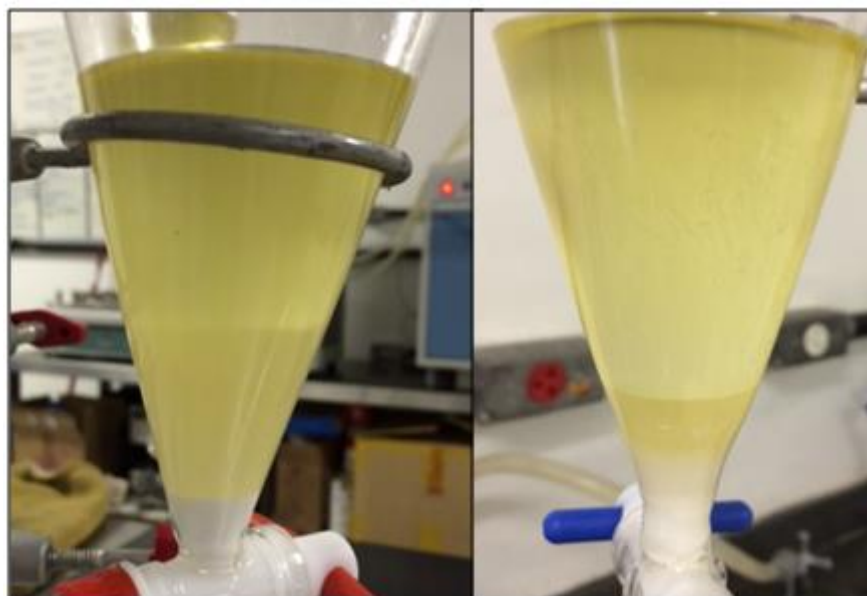


Figura 4.3 - Biodiesel e glicerina produzidos a partir da catálise heterogênea.

Após a separação do biodiesel, uma etapa de purificação é necessária para remoção de eventuais resíduos de glicerina e do catalisador, no caso da catálise homogênea. De maneira a diminuir o custo operacional com tratamento de efluentes posteriormente, obter-se um sistema compacto de purificação e não haver perdas do produto, utilizou-se o sistema de lavagem a seco para purificação do biodiesel. A resina regenerável, Amberlite™ BD10DRY, foi desenvolvida por Rohm and Hass (2008) especificamente para purificação e remoção de resíduos de glicerina, sabões e traços de catalisadores básicos presentes no biodiesel. Adicionou-se 10 % dessa resina polimérica de troca iônica em relação a massa do biodiesel a ser purificada, e a mistura foi agitada a 200 rpm em uma mesa agitadora por duas horas. Com a finalidade também de eliminar qualquer resquício de álcool presente no biocombustível, o mesmo foi submetido a um processo roto-evaporação por meia hora, em uma manta térmica a aproximadamente 120 °C.

4.4 Produção do Catalisador Heterogêneo

O catalisador heterogêneo utilizado foi desenvolvido a partir de cascas de ovos brancas de galinhas compradas em comércio local na cidade de Belo Horizonte (Brasil).

Materiais e Métodos

Inicialmente, as cascas foram lavadas com água destilada várias vezes para remoção de impurezas. Após a lavagem, as cascas foram secas em uma estufa por três horas a 80 °C, seguidas de doze horas a 100 °C.

Na reação de produção de biodiesel, testou-se as cascas de ovos calcinadas puras e cascas de ovos calcinadas com dopagem de hidróxido de potássio (KOH) em 10, 30 e 50 % em relação a massa das cascas de ovos lavadas. Para os catalisadores dopados com KOH, a dopagem foi realizada antes da secagem. Nas dopagens, KOH foi adicionado as cascas de ovos já lavadas e as misturas foram agitadas manualmente por quinze minutos. De modo a facilitar a mistura do hidróxido de potássio com as cascas, 3 mL de água destilada foram adicionados a cada mistura. Posteriormente, as cascas de ovos secas e dopadas com KOH foram colocadas em forno mufla para calcinação. As amostras foram calcinadas por uma hora a 1000 °C com velocidade de aquecimento de 5 °C por minuto. A velocidade de aquecimento foi definida razoavelmente baixa para evitar uma possível carbonização das amostras. Nas Figura 4.4 e Figura 4.5, pode-se observar as cascas de ovos dopadas com KOH (50 %) antes de serem calcinadas e depois do processo de calcinação, respectivamente.



Figura 4.4 - Catalisador desenvolvido dopado com 50 % de KOH antes da calcinação.



Figura 4.5 - Catalisador desenvolvido com dopagem de 50 % após a calcinação.

Os catalisadores já calcinados, foram macerados em um almofariz, reduzindo significativamente o tamanho das partículas e obtendo um aspecto de um pó branco. Os catalisadores foram armazenados em dessecadores até serem utilizados.

Após o uso na reação de transesterificação, o catalisador calcinado dopado com 50 % de KOH (CC50) foi recuperado e reutilizado em uma nova reação de produção de biodiesel para verificar a eficiência da reutilização do mesmo. Dessa maneira, em um sistema de extração Soxhlet, utilizando éter etílico como solvente, o catalisador foi desengordurado e posteriormente secado por 12 horas a 100 °C. Depois da secagem, o catalisador foi armazenado em um dessecador até ser utilizado em uma nova reação de alcoólise.

Com o intuito de analisar e comparar o processo de calcinação entre a casca de ovo puro e a dopada, a análise térmica, ou termogravimetria (TGA, do inglês Thermogravimetric Analysis), foi empregada no presente trabalho. A técnica de análise, considerada destrutiva, monitora a variação da massa da amostra em função da temperatura. Seu princípio de funcionamento se baseia em analisar a perda ou a agregação de massa à amostra em temperaturas variadas. Para efeito de comparação, a análise foi realizada com uma amostra de cascas de ovos puras e uma amostra com cascas de ovos dopadas com 50 % de KOH. De maneira a simular o mesmo efeito ocorrido no forno mufla, a rampa de aquecimento foi de 5 °C por minuto até atingir 1000°C, e insuflação de ar sintético com uma vazão de 100 mL/min.

As análises de difração de raios-x e fluorescência de raios-x foram empregadas para verificar as fases químicas dos catalisadores desenvolvidos, assim como os componentes químicos presentes. Foram analisadas quatro amostras de catalisadores: as cascas de ovos puras (CP), cascas de ovos puras calcinadas (CPC), as cascas de ovos calcinadas dopadas com 50 % de KOH (CC50) e as cascas de ovos dopadas com 50 % de KOH reutilizadas (CC50R).

A difração por raios-x (DRX) foi realizada em equipamento PHILIPS, sistema X'Pert-APD, com controlador PW 3710/31 e gerador PW 1830/40. As amostras foram colocadas no dispositivo de amostragem do próprio aparelho para leitura. As mesmas foram maceradas para a granulometrias abaixo de 270 meshes para a realização da leitura que tem duração entre 25 e 30 minutos para cada amostra. Os picos dos espectros gerados foram atribuídos por meio do programa computacional ICDD (do inglês, International Center Diffraction Data) que identifica as fases das amostras.

Já para análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), utilizou-se o espectrômetro PHILIPS PW-2400 com pastilhas prensadas. Aproximadamente 50 mg de cada amostra foi prensado com ácido bórico. O boro foi utilizado por ser um elemento químico leve, não interferindo assim na leitura da amostra. Após a prensagem, cada amostra foi colocada no equipamento para leitura. A voltagem e a amperagem do equipamento variaram ao longo da análise para fornecer diferentes quantidades de energia necessárias para a excitação dos átomos de cada elemento químico. Dessa forma, foi possível verificar os elementos químicos presentes em cada amostra.

4.5 Análise por espectroscopia no infravermelho

As análises por espectroscopia no infravermelho médio foram realizadas utilizando o equipamento IRAffinity-1 da Shimadzu (Japão), com um detector DLATGS (Deuterated Triglycine Sulfate Doped with L-Alanine), que abrange a faixa de 7800-370 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , 20 varreduras (scans) e apodização Happ-Genzel utilizada antes da transformação de Fourier. As análises foram realizadas em atmosfera seca e à temperatura de $18 \pm 0,5$ °C.

4.5.1 Refletância Total Atenuada - ATR

As amostras de biodiesel foram analisadas por espectroscopia no infravermelho através das medições de Refletância Total Atenuada (ATR) utilizando o cristal da marca Miracle de seleneto de zinco (ZnSe). Todas as leituras foram efetuadas na faixa de 4000 - 600 cm^{-1} .

Previamente à realização de cada leitura, foi efetuada a aquisição de um espectro de referência ("Background"), obtido com o acessório vazio, levando-se em consideração apenas o efeito da atmosfera. Após a obtenção do espectro de referência, aproximadamente 20 mg de amostra foram dispostos no suporte de amostragem e a leitura foi realizada. Para cada espectro obtido, a correção atmosférica foi aplicada com o propósito de reduzir interferências externas. Este procedimento foi repetido para todas as amostras utilizadas neste estudo.

As análises foram realizadas em triplicata para cada amostra afim de verificar a reprodutibilidade e confiabilidade da mesma. No presente trabalho, utilizou-se a média das três leituras realizadas.

A partir da média dos espectros médios dos biodieseis, foi realizado uma análise qualitativa afim de diferenciar o biodiesel formado da matéria-prima (óleo de soja). Essa análise foi realizada relacionando os picos e as bandas de absorção formadas com os possíveis constituintes das amostras. Um modelo quantitativo, também foi desenvolvido utilizando a técnica de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS).

4.5.2 Refletância Difusa - DRIFTS

As cascas de ovos puras (CP), cascas de ovos puras calcinadas (CPC), cascas de ovos puras calcinadas dopadas com 50 % de KOH (CC50) e cascas de ovos dopadas com 50 % de KOH recuperadas (CC50R) de uma reação de transesterificação, também foram analisadas por espectroscopia de infravermelho médio, porém através da refletância difusa (DRIFTS). O acessório utilizado na análise foi o da Shimadzu (DRS8000A) e a faixa de análise foi de 4000 - 400 cm^{-1} .

Materiais e Métodos

Para a realização das análises por DRIFTS é necessário misturar a amostra com brometo de potássio (KBr). Dessa forma, as amostras a serem analisadas e o KBr foram secados previamente em uma estufa por 12 horas a 100°C e a 4 horas 200 °C, respectivamente. Sabe-se que a baixa umidade das amostras e do KBr contribuem para uma boa reprodutibilidade dos espectros e redução dos ruídos.

Após a secagem, as amostras e o KBr foram pesados e misturados. Pesou-se no total de 0,1 g para realização de cada análise, sendo 0,02 g de cada amostra em questão e 0,08 g do KBr.

Previamente à realização de cada análise, foi efetuada a aquisição de um espectro de referência (“Background”), utilizando-se o KBr puro. Depois da obtenção do espectro referência, aproximadamente 23 mg de cada amostra foi colocada no dispositivo do DRIFTS para a leitura. Este mesmo procedimento foi realizado para as quatro amostras analisadas.

Os espectros também foram obtidos em triplicatas e a média dos mesmos foi utilizada para a realização de uma análise qualitativa com intuito de verificar possíveis mudanças nas estruturas do catalisador quando o mesmo é dopado e reutilizado.

4.6 Cromatografia a gás

As análises por cromatografia a gás foram feitas segundo a Norma da União Europeia (EN 14103). A norma, EN 14103 visa determinar a quantidade total de ésteres metílicos presentes no biodiesel. A metodologia é baseada nas equações:

$$\text{Concentração dos ésteres} = \frac{\text{Área dos ésteres} \times \text{concentração do padrão interno}}{\text{Área do padrão interno}} \quad (4.1)$$

$$\text{Teor de ésteres} = \frac{\text{concentração dos ésteres} \times 100}{\text{concentração do biodiesel}} \quad (4.2)$$

As amostras foram preparadas utilizando como padrão interno (PI) o heptadecanoato de metila (ácido graxo conhecido como C17:0). Pesou-se aproximadamente 10 mg de cada amostra de biodiesel já purificada, e adicionou-se 1 mL da solução de heptadecanoato de metila (concentração de 2,0 mg/mL dissolvido em metanol). Afim de melhorar a mistura do biodiesel com a solução preparada, a amostra foi agitada em um vortex por 30 segundos. Após agitação, 1 µL de amostra foi injetado no cromatógrafo para a realização da corrida. A duração da corrida para cada amostra foi de doze minutos. O procedimento foi repetido para todas as amostras de biodiesel produzidas neste trabalho.

As análises foram realizadas em um Cromatógrafo a Gás HP7820A, equipado com detector por ionização de chamas (FID - Flame Ionization Detector). Utilizou-se uma coluna HP-INNOWAX (HP) 15 m x 0,25 mm x 0,25 µm com o gradiente de temperatura: 120 °C, 0 min, 7 °C/min até 220 °C; injetor (split de 1/50) a 250 °C, detector a 250 °C e hidrogênio como gás de arraste (3 mL/min). O Software de aquisição de dados foi o EZChrom Elite Compact (Agilent).

Após a leitura de cada amostra, os cromatogramas foram analisados e o processamento dos dados realizado. Os picos formados foram integrados pelo software de aquisição e área dos mesmos calculada. A partir das áreas dos picos e da concentração do padrão interno calculou-se o teor dos ésteres formados conforme as equações 4.1 e 4.2.

4.7 Métodos Quimiométricos

Um modelo planejado foi construído para a realização das análises multivariadas. Afim de construir um modelo que abrangesse toda faixa de conversão da reação de transesterificação, utilizou-se misturas de padrões conhecidas. As misturas foram realizadas por meio do padrão analítico, oleato de metila (representante dos ésteres métilicos obtidos na reação de transesterificação) fornecido pela Sigma Aldrich, juntamente com o óleo de soja comercial. As concentrações das misturas foram preparadas conforme mostradas na Tabela 4.1.

Materiais e Métodos

Tabela 4.1 - Misturas do padrão oleato de metila e óleo de soja para análise multivariada.

Amostra	% Oleato de Metila (Ésteres metílicos)	% Óleo de Soja
1	0%	100%
2	10%	90%
3	20%	80%
4	30%	70%
5	40%	60%
6	50%	50%
7	60%	40%
8	70%	30%
9	80%	20%
10	84%	16%
11	88%	12%
12	90%	10%
13	92%	8%
14	96%	4%
15	100%	0%

Da mesma forma que as amostras produzidas no reator de micro-ondas foram submetidas à análise por FTIR, as quinze amostras padrões também foram analisadas.

Primeiramente, a média dos espectros obtidos por FTIR das quinze amostras padrões foram tratadas por análise de componentes principais (PCA). No presente trabalho, a PCA teve por finalidade verificar se havia a separação entre as amostras que continham o maior teor de ésteres metílicos (representados pelo padrão oleato de metila) daquelas que possuíam maior teor de óleo em sua composição, ou seja, a

Materiais e Métodos

matéria-prima que não reagiu. Na realização da PCA, todos os espectros foram centrados na média, sendo este o único tipo de pré-processamento utilizado.

As quinze misturas foram divididas em quatro grupos, tomando como referência o percentual de oleato de metila presente em cada amostra: 0 a 30 %, 31 a 60 %, 61 a 90 % e 91 a 100 %. A partir da concentração de 80 % de biodiesel, o passo da mistura foi reduzido afim de se obter um conjunto mais representativo de uma situação real de produção desse biocombustível. Sabe-se que normalmente, independentemente do método de aquecimento ser convencional ou não, na reação de transesterificação de óleos vegetais há a conversão de aproximadamente 80 % em ésteres metílicos nos primeiros minutos de reação.

O PLS foi realizado com as amostras padrões, dividindo o conjunto em 30 % para validação e 70 % para calibração. Para a melhor eficácia dos modelos, adicionou-se algumas das amostras produzidas no reator irradiado por micro-ondas no conjunto de validação. Alguns tipos de pré-processamentos foram utilizados para construções dos modelos e comparados, com o objetivo de avaliar a influência dos pré-processamentos na capacidade de predição dos modelos gerados. Os pré-processamentos testados foram a variação normal padrão (SNV) e a correção de sinal multiplicativa (MSC – “Multiplicative Signal Correction”), os dois têm como objetivo a correção de desvios lineares de linha de base (WISE et al., 2006). Além disso, independentemente do método utilizado, todos os espectros foram centrados na média a fim de diferenciar a contribuição das diferentes variáveis, evitando que seja dado aos ruídos o mesmo peso dado aos picos. A validação cruzada foi realizada por meio do método do "leave one out", uma vez que esse método é o mais indicado quando se possui um conjunto pequeno de amostras.

Os modelo e os pré-processamentos foram realizados com o auxílio dos softwares MATLAB versão 7.13 (The MathWorks, Natick, Massachusetts, EUA) e do PLS Toolbox (Eigenvector Technologies, Manson, Washington).

5 Resultados e Discussão

5.1 Considerações Iniciais

O presente capítulo tem como objetivo apresentar e discutir os resultados obtidos no trabalho desenvolvido. Para tal, esse capítulo foi dividido em quatro seções, sendo elas: resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho; resultados obtidos com a utilização da cromatografia a gás; estrutura e eficiência do catalisador heterogêneo desenvolvido a partir da casca de ovos; e modelos quimiométricos desenvolvidos para a quantificação do biodiesel.

5.2 Otimização dos parâmetros em reator de micro-ondas

Por meio dos resultados obtidos pela cromatografia a gás foi possível quantificar os teores de ésteres metílicos formados e verificar quais são parâmetros ótimos para a produção de biodiesel no reator de micro-ondas utilizando a catálise homogênea e heterogênea.

5.2.1 Resultados para Catálise Homogênea

Nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3, apresentam-se os resultados dos teores de ésteres metílicos obtidos a partir da catálise homogênea no reator de micro-ondas. Variou-se três parâmetros principais, os quais podem interferir diretamente no rendimento da reação: razão molar óleo/álcool, porcentagem de catalisador e tempo. Para essas reações, os parâmetros de temperatura e de potência foram mantidos constantes iguais a 200°C e 800 W, respectivamente. É importante ressaltar que, apesar da temperatura de entrada do programa ser 200°C, em nenhuma das reações a temperatura real atingiu esse valor, variando entre 90 ± 5 °C e 130 ± 5 °C. Esse fato ocorre, uma vez que o tempo de reação é muito curto, o que impossibilita um alto ganho da temperatura. Já a potência foi mantida constante para todas as reações. A de irradiação por micro-ondas se mantém constante, na tentativa de atingir a temperatura de entrada proposta.

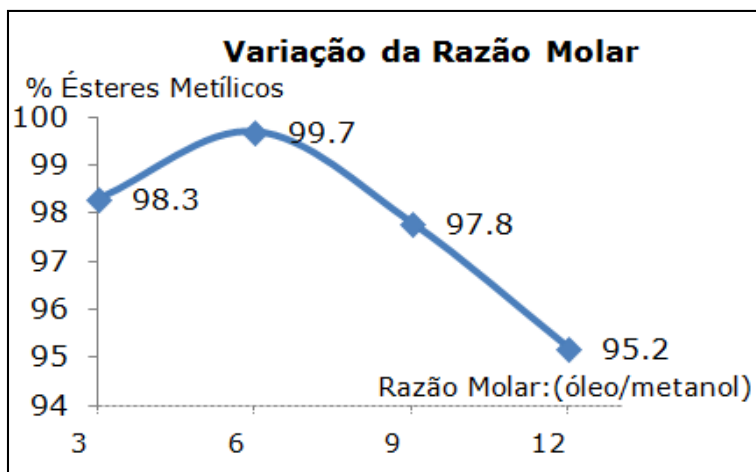


Figura 5.1 - Variação da Razão Molar: óleo/álcool (Catálise Homogênea).

NOTA: As reações foram realizadas no tempo de 7 minutos com 3 % de catalisador.

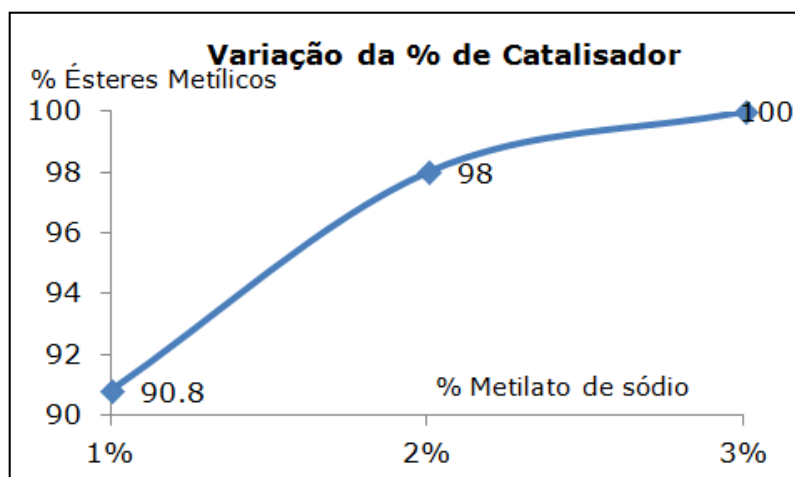


Figura 5.2 - Variação da porcentagem de Catalisador (Catálise Homogênea).

NOTA: As reações foram realizadas no tempo de 7 minutos com razão molar 1:6 (óleo/álcool).

Resultados e Discussão

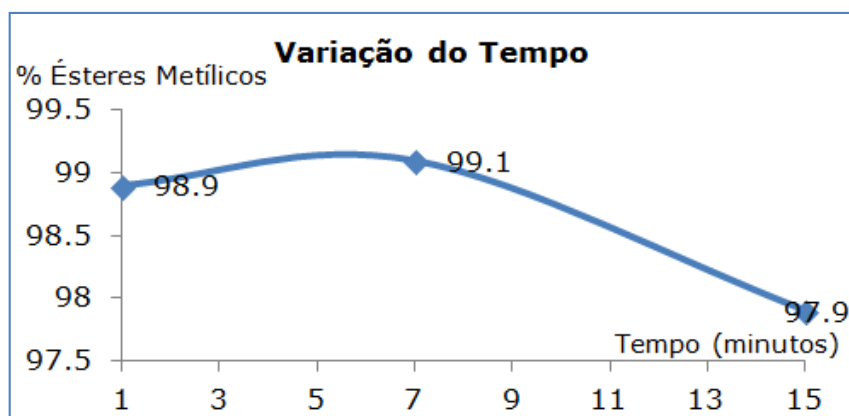


Figura 5.3 - Variação do Tempo (Catálise Homogênea).

NOTA: As reações foram realizadas com 3 % de catalisador e razão molar 1:6 (óleo/álcool).

Observa-se que a reação de transesterificação por irradiação com micro-ondas é muito promissora. Com um minuto de reação, obteve-se um rendimento em ésteres de 98,9 % (Figura 5.3). A razão molar ideal foi de 1:6 óleo/álcool (Figura 5.1). Ao se utilizar razões molares superiores a 1:6, como 1:9 e 1:12, nota-se uma redução da formação dos ésteres metílicos. Com o aumento da quantidade de álcool, pode ocorrer o efeito da diluição da mistura reacional. A melhor taxa de conversão foi quando se utilizou 3 % de catalisador (Figura 5.2) e sete minutos de reação, resultando em 100 % de conversão em ésteres metílicos. Somente nas reações utilizando-se 1 % de catalisador e na reação em que a razão molar foi 1:12, a taxa de conversão não atendeu o requerido pela norma da união europeia (UE EN 14214) e das especificações estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP - órgão brasileiro), que determina que a porcentagem de ésteres seja superior a 96,5 %.

Como se obteve ótimos resultados utilizando 2 % e 3 % de metilato de sódio, razões molares óleo/álcool de 1:3 e 1:6, e tempos de reações inferiores a 7 minutos, outras reações foram realizadas e comparadas com intuito de diminuir custos e otimizar ainda mais o processo de produção de biodiesel.

Conforme as Figura 5.4 e Figura 5.5, avaliou-se a variação da razão molar para um e quatro minutos de reação, respectivamente.

Resultados e Discussão

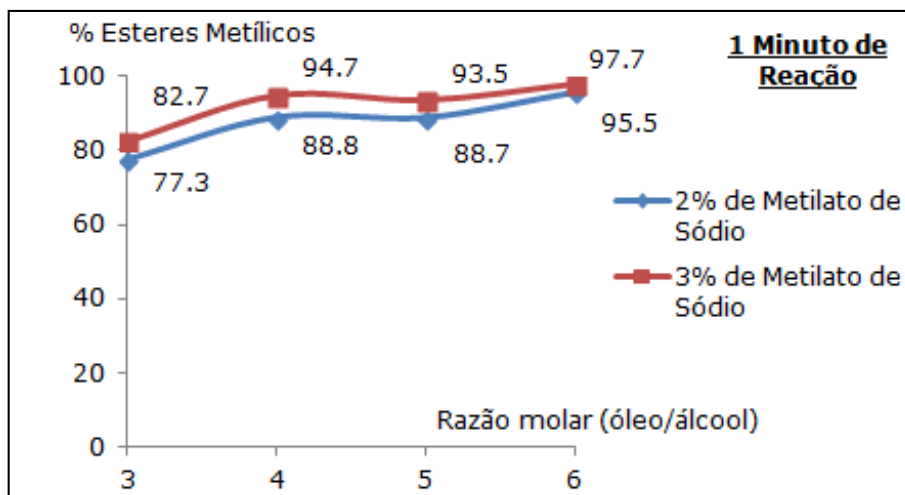


Figura 5.4 - Variação da razão molar para um minuto de reação.

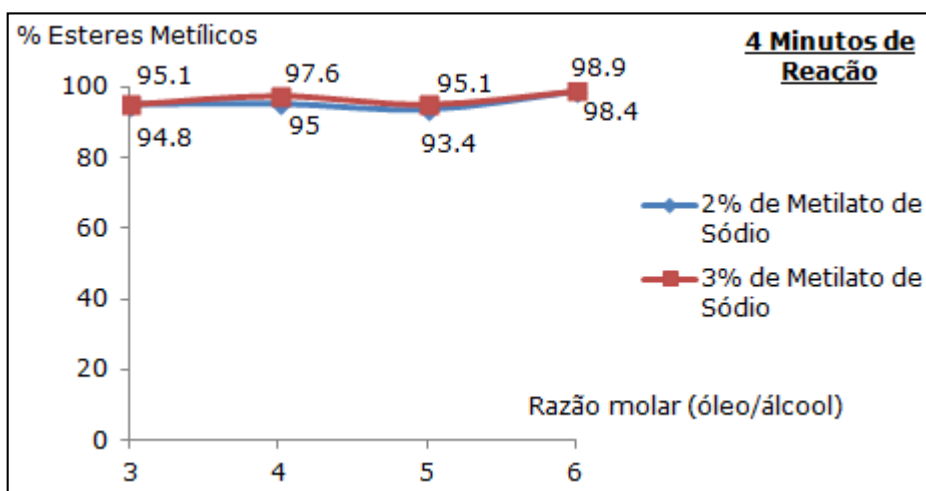


Figura 5.5 - Variação da razão molar para quatro minutos de reação.

Observa-se, na Figura 5.4, que, para um minuto de reação, ao se utilizar 3% do catalisador homogêneo, o rendimento em ésteres metílicos foi superior àquele quando se utilizou 2% para todas as razões molares testadas. Nota-se que, para um minuto de reação, a única amostra que estaria de acordo as normas exigidas pela ANP, foi a de reação de transesterificação utilizando-se a razão molar 1:6 e 3% de catalisador (conversão de 97,7% de ésteres metílicos).

Já na Figura 5.5, pode-se observar que os resultados utilizando 2% ou 3% de metilato de sódio foram muito similares. Porém, os melhores resultados também foram obtidos quando se utilizou a razão molar 1:6. Isso se justifica, porque esta razão molar, maior do que a razão estequiométrica (1:3), favorece a formação dos produtos.

Resultados e Discussão

Na Figura 5.6, pode-se observar que as reações utilizando a razão molar 1:6, proporcionaram uma ótima conversão em ésteres metílicos, tanto para um minuto de reação como para quatro minutos. Ainda, nota-se que a produção de biodiesel com 3 % do catalisador homogêneo é superior a de 2 %. Porém, ao se aumentar o tempo de reação (4 minutos) utilizando 2 % de catalisador homogêneo, o resultado atende as normas exigidas pela ANP. O aumento do tempo ou do catalisador é uma questão do custo-benefício do processo.

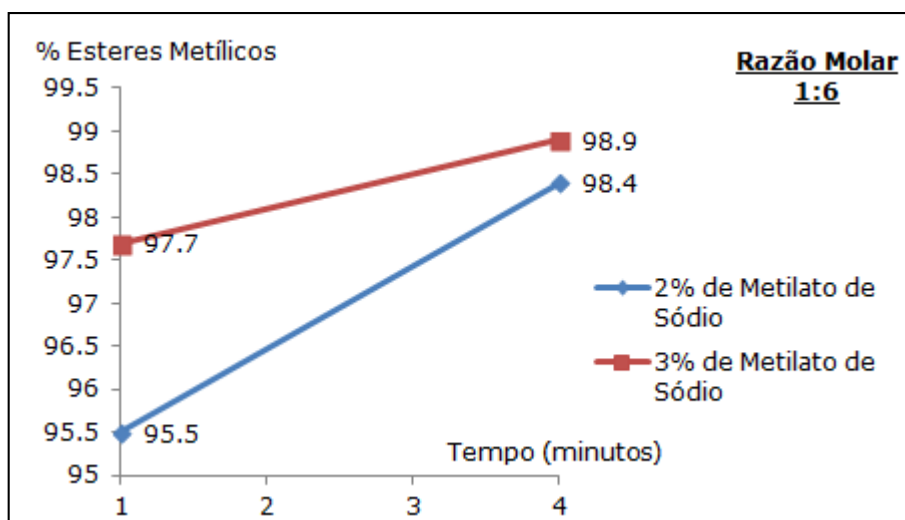


Figura 5.6 - Variação do tempo para uma razão molar de 1:6.

Observa-se ainda que, em relação ao tempo, para as condições utilizando a razão molar 1:6 e 3% de catalisador, para os tempos de reação de um, quatro e sete minutos, a conversão em ésteres metílicos é igual a 97,7 %, 98,9 % e 99,1 %, respectivamente. Com o aumento do tempo, o rendimento da reação aumenta gradualmente. Ao se comparar com o aquecimento convencional para as mesmas condições de reação (Figura 5.7), observa-se que o uso do micro-ondas é extremamente promissor para indústria do biodiesel. Por meio do aquecimento convencional (no caso, realizado por meio de uma chapa térmica), obteve-se 77,6 % de ésteres para 97,7 % (reação no micro-ondas) para o mesmo tempo de reação e razão molar.

Resultados e Discussão

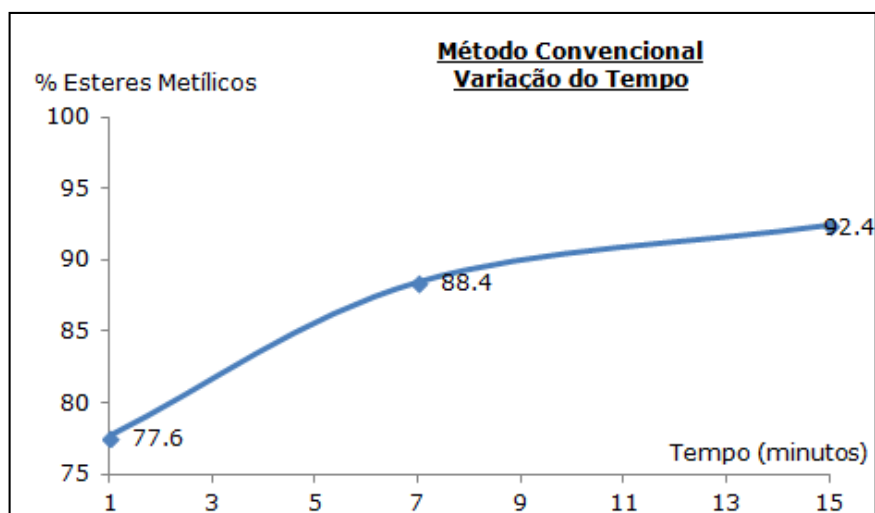


Figura 5.7 - Método Convencional - Variação do Tempo.

NOTA: 3 % de Metilato de Sódio, temperatura de 60 °C e razão molar de 1:6.

A influência da potência das micro-ondas também foi analisada. Para tal, as reações foram produzidas com os parâmetros ótimos estabelecidos com os resultados supra discutidos, sendo a razão molar 1:6 e 3% de metilato de sódio. Variou-se a potência entre 400 W e 1000 W, conforme mostrada na Figura 5.8.

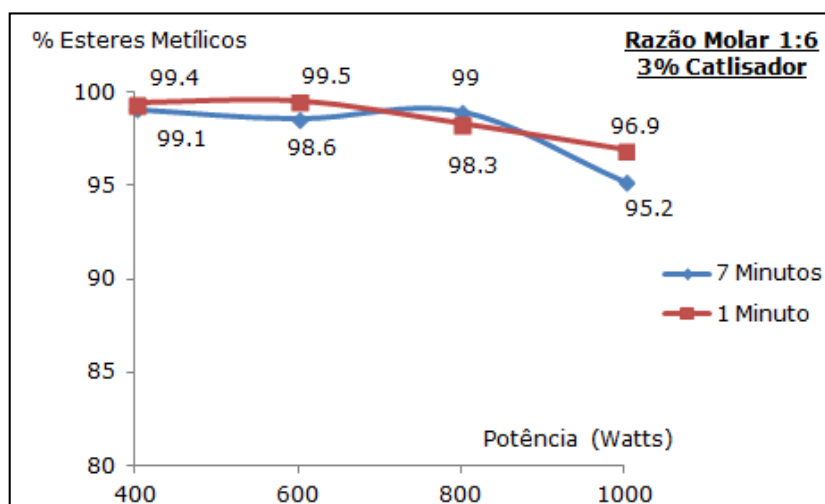


Figura 5.8 - Variação da potência do reator de micro-ondas.

Observa-se que para as potências de 400, 600 e 800 W os resultados foram muito similares, independentemente até mesmo do tempo de reação. Já para uma potência de 1000 W, o rendimento da reação de transesterificação decresce. Uma vez que o reator utilizado compõe um sistema aberto ao meio ambiente, ao fornecer uma

Resultados e Discussão

alta carga de irradiação de micro-ondas a mistura, o metanol (álcool com baixo ponto de ebulição, 65°C) vaporiza-se mais rapidamente, não sendo suficiente somente um condensador espiral para assegurar a volta do líquido à mistura. O uso de uma potência moderada torna o processo mais eficiente e econômico.

5.2.2 Resultados da Catálise Heterogênea

Os resultados com o catalisador desenvolvido à base de cascas de ovos dopados com KOH em diferentes porcentagens podem ser observados nas Figura 5.9, Figura 5.10 e Figura 5.11. Para todas reações, assim como na catálise homogênea, a potência e a temperatura no reator de micro-ondas foram mantidas constantes a 800 W e 200 °C, respectivamente. Além disso, uma vez já determinado anteriormente que a razão molar 1:6 é mais eficiente, a mesma também foi mantida constante para os testes com catalisadores heterogêneos.

Na Figura 5.9 são mostrados os resultados obtidos com o catalisador dopado com 10 % de KOH ao variar-se o tempo e a porcentagem do catalisador.

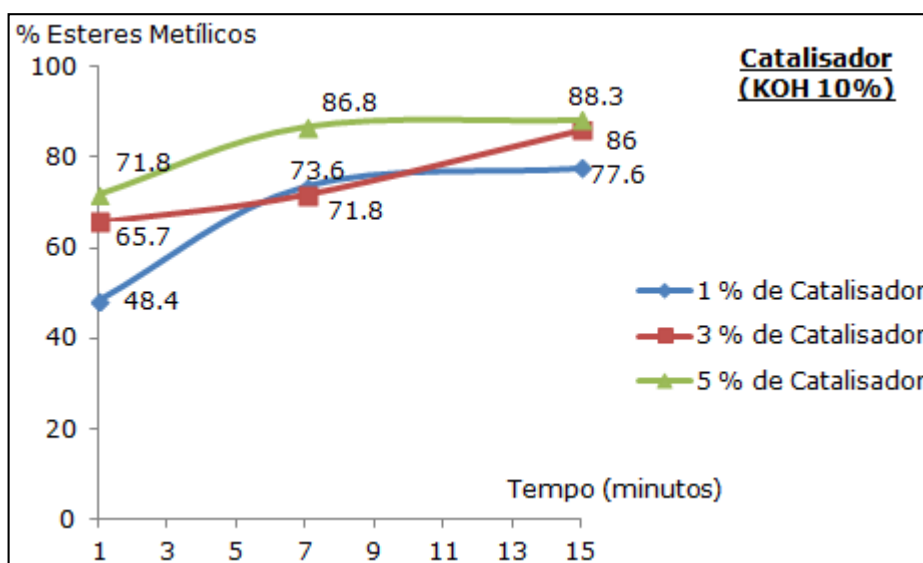


Figura 5.9 - Resultados da reação de transesterificação com catalisador heterogêneo (KOH 10 %).

Apesar de nenhum dos resultados para porcentagem de ésteres enquadrarem na norma da ANP, pode-se considerar os resultados obtidos razoáveis. Ao se utilizar a catálise heterogênea, na maioria dos estudos presentes na literatura, usa-se um

Resultados e Discussão

tempo de reação e razão molar muito superiores aos aqui utilizados. Nota-se que, quanto maior o tempo e porcentagem de catalisador empregado, maior é a taxa de conversão das reações.

Na Figura 5.10, observa-se que ao se utilizar 5 % do catalisador dopado com 30 % de KOH, os biodieseis obtidos das reações realizadas com 7 e 15 minutos já atendem o exigido pela norma brasileira, com porcentagens de ésteres metílicos formados de 96,8 % e 96,5 %, respectivamente. Isso ocorre, principalmente, porque com o aumento da dopagem, o caráter básico do catalisador é aumentado, favorecendo assim a reação de transesterificação.

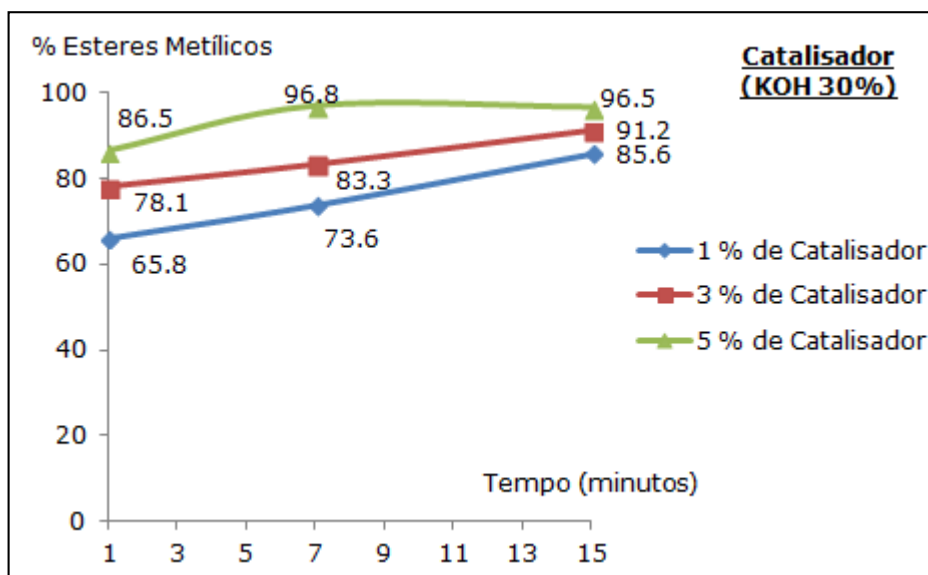


Figura 5.10 - Resultados da reação de transesterificação com catalisador heterogêneo (KOH 30 %).

Os melhores resultados para a catálise heterogênea foram obtidos quando o catalisador foi dopado com 50 % de KOH. A Figura 5.11, mostra que, para quinze minutos de reação com 3 e 5 % do catalisador, obteve-se um percentual de ésteres de 97 e 100 %, respectivamente.

Resultados e Discussão

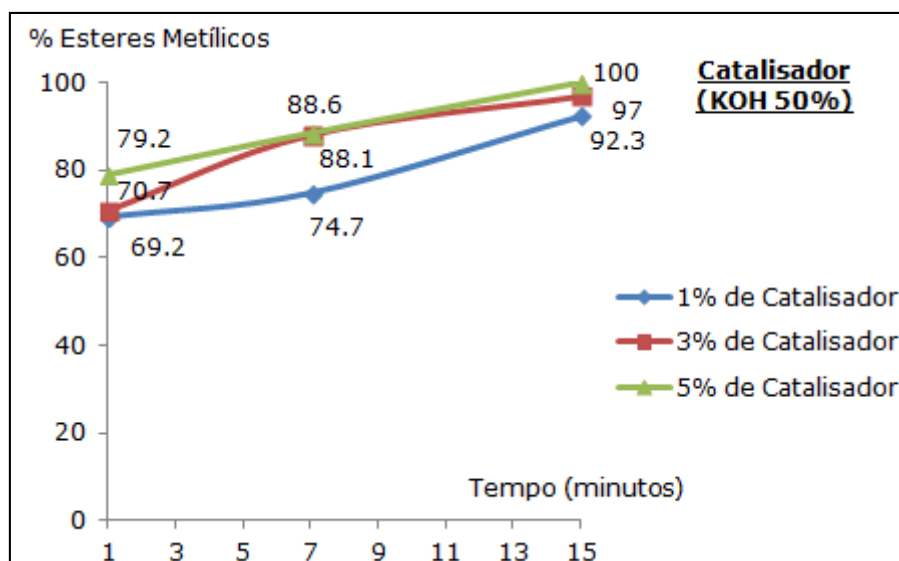


Figura 5.11 - Resultados da reação de transesterificação com catalisador heterogêneo (KOH 50 %).

Estes resultados demonstram a efetividade do catalisador desenvolvido e usado em reator de micro-ondas, principalmente o CC50.

Para fins de comparação, fez-se alguns testes utilizando o catalisador heterogêneo pelo processo convencional. Porém, devido às baixíssimas taxas de conversão (observadas visualmente), não foram feitas análises no cromatográfico a gás, uma vez que poderia danificar a coluna e o equipamento, ocasionando entupimentos da coluna, contaminação e desgaste do equipamento. Somente uma amostra foi analisada. A reação durou 3 horas utilizando o CC50 e razão molar 1:6. Entretanto, a concentração de ésteres obtida foi de apenas de 76,9 %.

O mesmo planejamento de variação dos parâmetros observados para os catalisadores dopados foi realizado para o catalisador puro, ou seja, sem a dopagem de KOH. Porém, devido as baixíssimas taxas de conversão, somente algumas amostras foram analisadas no CG. Três amostras foram analisadas e comprovaram o baixíssimo rendimento da reação, conforme demonstrado na Figura 5.12.

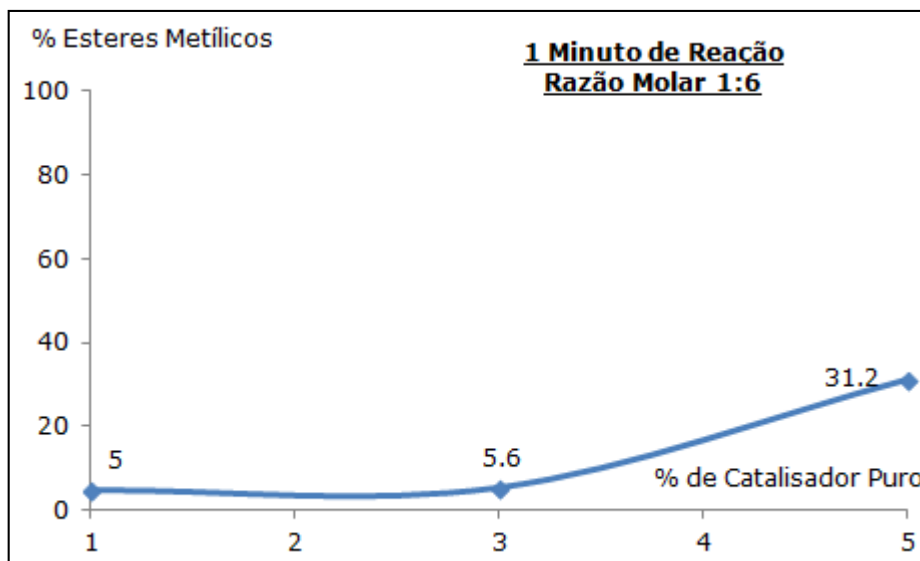


Figura 5.12 - Resultados da reação de transesterificação com catalisador puro.

Apesar de alguns autores como CHO et al. (2010) e VIRIYA-EMPIKUL et al. (2010) terem relatado sucesso na produção de biodiesel utilizando óxido de cálcio formado a partir de cascas de ovos ou moluscos, o uso do catalisador sem dopagem alcalina não teve sucesso ao ser submetido às irradiações por micro-ondas. KHEMTHONG et al. (2012), até relataram o uso do óxido de cálcio puro em uma reação de transesterificação empregando o micro-ondas, contudo o percentual do catalisador (15 %) e da razão molar óleo/álcool (1:18) utilizados foram altíssimos, elevando assim os custos do processo.

Observa-se que a dopagem com KOH foi fundamental para o uso do catalisador no micro-ondas. Os óxidos mistos de cálcio e de potássio formados, aumentaram o caráter básico e a eficiência do mesmo.

Foi analisado, também, se a razão molar 1:6 realmente seria a melhor a ser empregada para a catálise heterogênea. Os resultados da variação molar utilizando o catalisador CC50 podem ser observados na Figura 5.13.

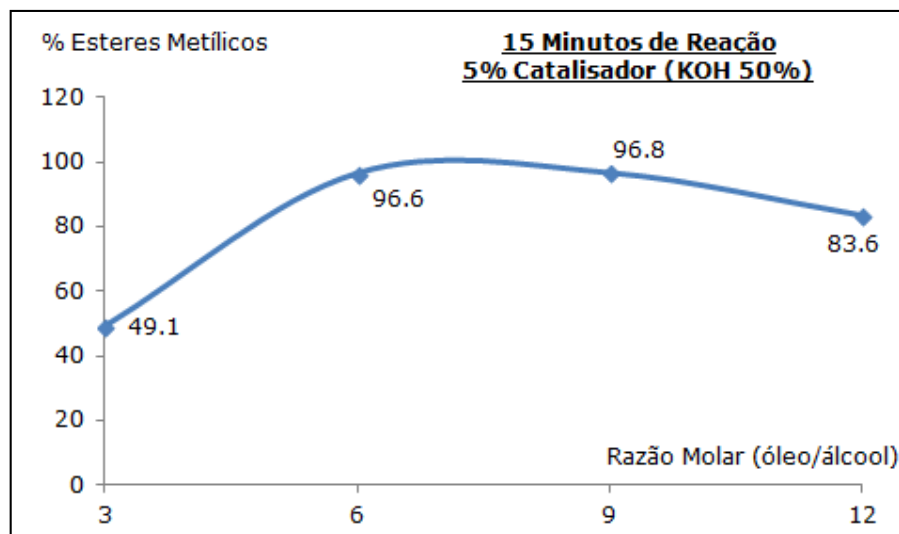


Figura 5.13 - Variação da razão molar (Catálise Heterogênea).

Para razão estequiométrica 1:3, o resultado obtido para conversão dos ésteres metílicos foi significativamente baixa (49,1 %), diferentemente do valor obtido para a catálise homogênea que foi de 98,3 %. Os melhores resultados foram para as razões molares de 1:6 e 1:9, com 96,6 e 96,8 % de ésteres metílicos formados, respectivamente. Uma razão molar superior a estequiométrica é requerida, porém, observa-se que o excesso de álcool também pode diminuir a formação dos ésteres, provavelmente devido ao efeito da diluição da mistura reacional. Levando-se em conta o custo-benefício da produção, a razão molar ideal seria 1:6.

O catalisador dopado com 50 % de KOH foi recuperado e reutilizado em outras reações. Foram realizadas duas reações, uma com 7 minutos e a outra com 15 minutos. Ao se utilizar 5 % do catalisador recuperado e razão molar 1:6 para primeira reação obteve-se uma taxa de conversão de 74,1 % em ésteres metílicos, e para a segunda 87,2 %. Para os mesmos parâmetros, ao analisar as reações realizadas com o catalisador novo, ou seja, antes de ser recuperado, observa-se que houve uma perda de ação catalítica de 14,5 e 12,8 % de ésteres metílicos formados. Pode-se inferir que esse resultado não é considerado ideal, mas é relativamente satisfatório.

5.2.3 Cromatogramas

Nas Figura 5.14, Figura 5.15 e Figura 5.16 abaixo, estão apresentados alguns exemplos de cromatogramas obtidos na análise de cromatografia a gás. Além das

Resultados e Discussão

porcentagens de ésteres metílicos formados, dos cromatogramas também é possível determinar o perfil dos ácidos graxos que compõem o biodiesel baseado na caracterização prévia do óleo de soja.

A porcentagem de ésteres metílicos formados está relacionada diretamente com intensidade dos picos dos ácidos graxos dos cromatogramas. Observa-se nitidamente que, na Figura 5.16, como houve uma baixíssima taxa de conversão, os picos dos ácidos graxos relacionados ao biodiesel quase não se formaram. Além disso, nota-se uma alta quantidade de impurezas, que podem ser observadas nos últimos minutos de retenção da amostra.

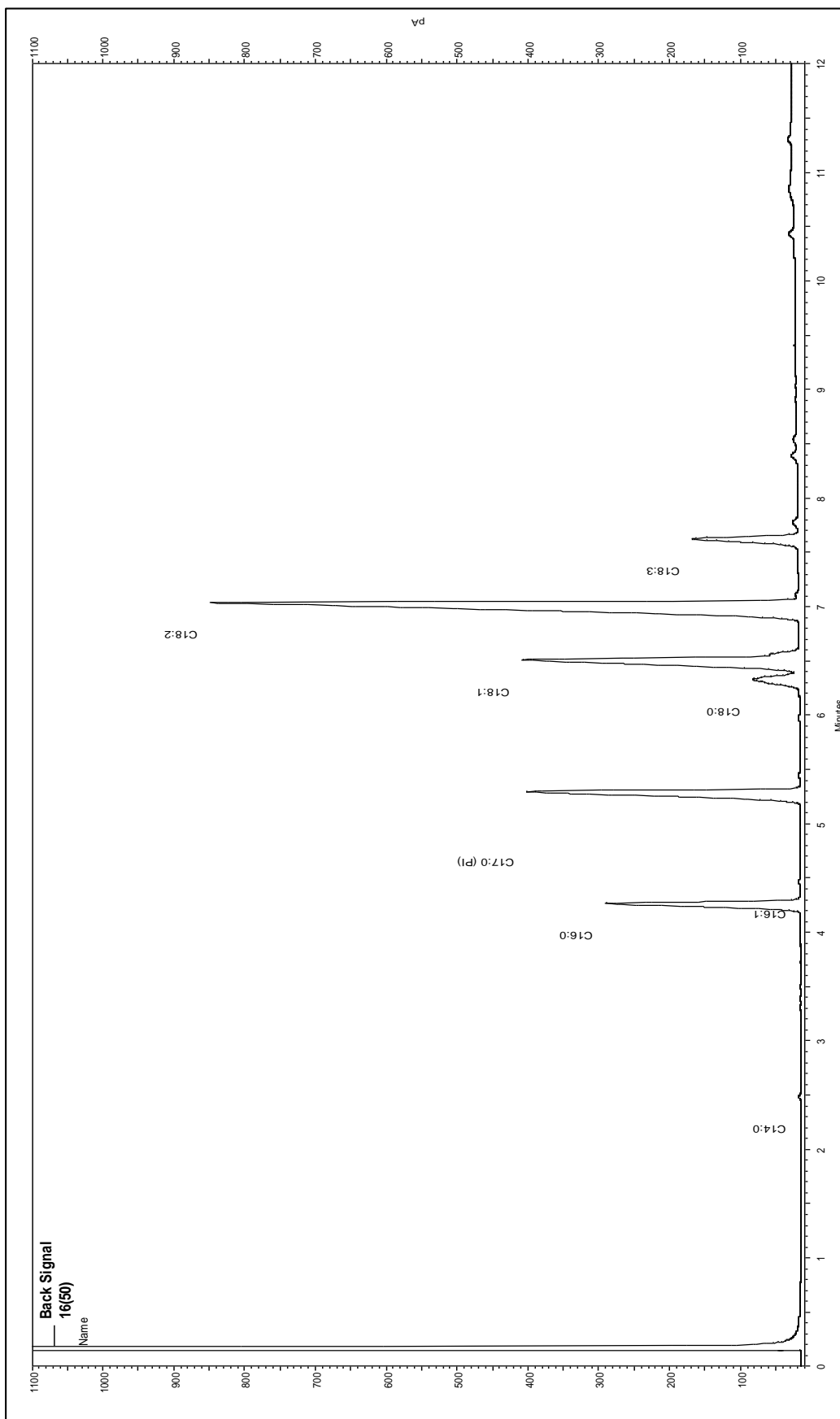


Figura 5.14 - Cromatograma de uma reação realizada com catalisador heterogêneo (KOH 50%).

NOTA: 15 minutos de reação; razão molar 1:6, 5% de catalisador, 96,6% ésteres metílicos formados.

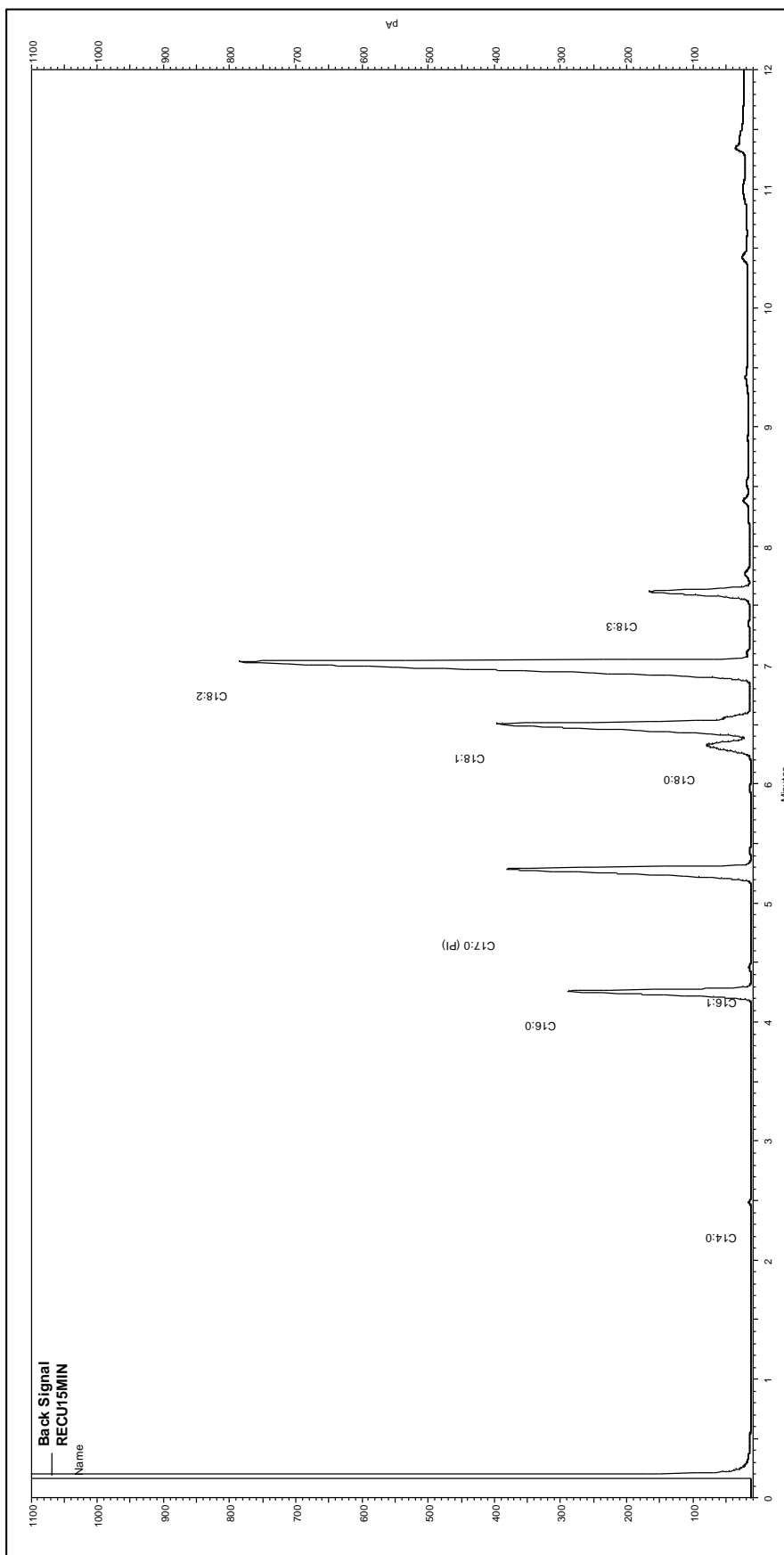


Figura 5.15 - Cromatograma de uma reação realizada com catalisador heterogêneo recuperado (KOH 50%).

NOTA: 15 minutos de reação; razão molar 1:6, 5% de catalisador, 87,2% ésteres metílicos formados.

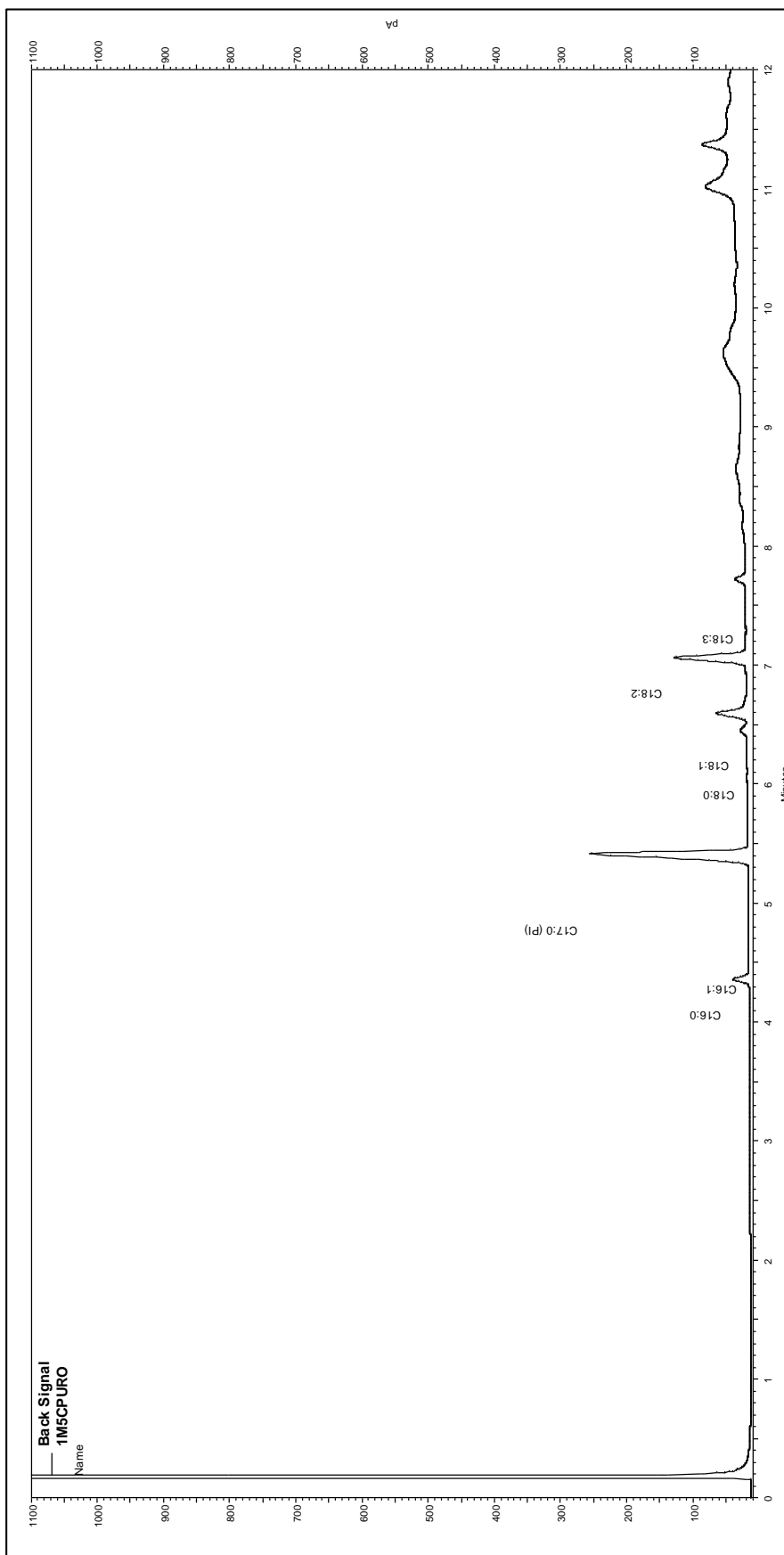


Figura 5.16 - Cromatograma de uma reação realizada com catalisador heterogêneo puro.

NOTA: 1 minuto de reação; razão molar 1:6, 5% de catalisador, 31,2% ésteres metílicos formados.

Resultados e Discussão

Por meio do software computacional EZChrom Elite Compact (Agilent), integrando-se as áreas dos picos formados pode-se calcular a porcentagem dos ésteres metílicos presentes em cada amostra, assim como determinar o perfil dos ácidos graxos conforme mostrado na Tabela 5.1:

Tabela 5.1 - Cálculo dos ésteres metílicos e perfil de ácidos graxos.

	15MIN; 1:6; 5% de CC50	15MIN; 1:6; 5% de CC50R	1MIN 1:6 CCP
Ácido Graxo	Área	Área	Área
C14:0	89079	150459	0
C16:0	6341685	7161084	570778
C16:1	67903	73001	11098
C17:0 (PI)	10968102	9921241	6711583
C18:0	2433129	2807350	173529
C18:1	13354451	15536293	313811
C18:2	30741549	35413879	3076469
C18:3	3993781	4482193	63116
Outros	1111948	1138150	10950072
Mirístico (C14:0) %	0,15	0,23	0,00
Palmítico (C16:0) %	10,91	10,73	3,77
Palmitoléico (C16:1) %	0,12	0,11	0,07
Esteárico (C18:0) %	4,19	4,20	1,14
Oléico (C18:1) %	22,97	23,27	2,07
Linoléico (C18:2) %	52,88	53,04	20,29
Linolénico (C18:3) %	6,87	6,71	0,42
Outros %	1,91	1,70	72,24
Massa biodiesel (mg)	11,3	15,9	14,6
Concentração do biodiesel (mg/ml)	11,3	15,9	14,6
Concentração do C17:0 (mg/ml)	2,06	2,06	2
Area C17:0	10968102	9921241	6711583
Área total	69101627	76683650	21870456
Área ésteres	58133525	66762409	15158873
Concentração dos ésteres (mg/ml)	10,9	13,9	4,6
% Ésteres Metílicos	96,6	87,2	31,2

Resultados e Discussão

Afim de verificar a confiabilidade e repetibilidade do processo de produção de biodiesel por irradiação com micro-ondas, realizou-se uma análise em quadruplicatas de reações, empregando as mesmas condições. As reações foram realizadas em dias diferentes e os resultados podem ser observados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Repetibilidade das reações empregadas no reator de micro-ondas.

% Ésteres Metílicos
99,7
100
99,1
99,0

NOTA: 7 minutos de reação, 3 % de metilato de sódio, razão molar 1:6.

Os resultados apresentaram pequenas discrepâncias, as quais podem ser atribuídas às incertezas do processo como um todo, ou seja, desde as incertezas relacionadas com o preparo e medição dos reagentes, da própria reação química até a análise de cromatografia. Os resultados foram considerados bons, ou seja, com uma ótima repetibilidade, principalmente, uma vez que a reação de transesterificação é complexa.

O desvio padrão das amostras acima foi calculado pela da equação.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^N (x - \bar{x})^2} \quad (5.1)$$

O valor encontrado para o desvio padrão foi de $\pm 0,48$, resultado considerado ótimo em virtude do somatório das incertezas de cada etapa do processo de produção desse biocombustível.

O erro da análise de cromatografia a gás também foi calculado pelo desvio padrão (Eq. 5.1). Para isso, realizou-se a leitura de uma mesma amostra no cromatógrafo oito vezes. O desvio padrão encontrado para análise de cromatografia foi de $\pm 0,30$. O resultado é considerado coerente, uma vez que é menor do que o desvio padrão encontrado para o processo de produção de biodiesel como um todo.

5.3 Análise por espectroscopia no infravermelho

Por meio da análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), além de um modelo de quantificação utilizando ferramentas quimiométricas, é possível verificar as diferenças entre um espectro de óleo de soja e um espectro de biodiesel, ou seja, visualmente, pode-se identificar se houve a formação do ésteres metílicos ou não.

Na Figura 5.17, está apresentado um espectro médio do biodiesel (ésteres metílicos) formado por meio de uma reação de transesterificação no reator de micro-ondas, com taxa de conversão de 99,8 % versus um espectro do óleo vegetal (matéria-prima original). A escala de absorvância é original e os espectros foram tratados somente com correção atmosférica.

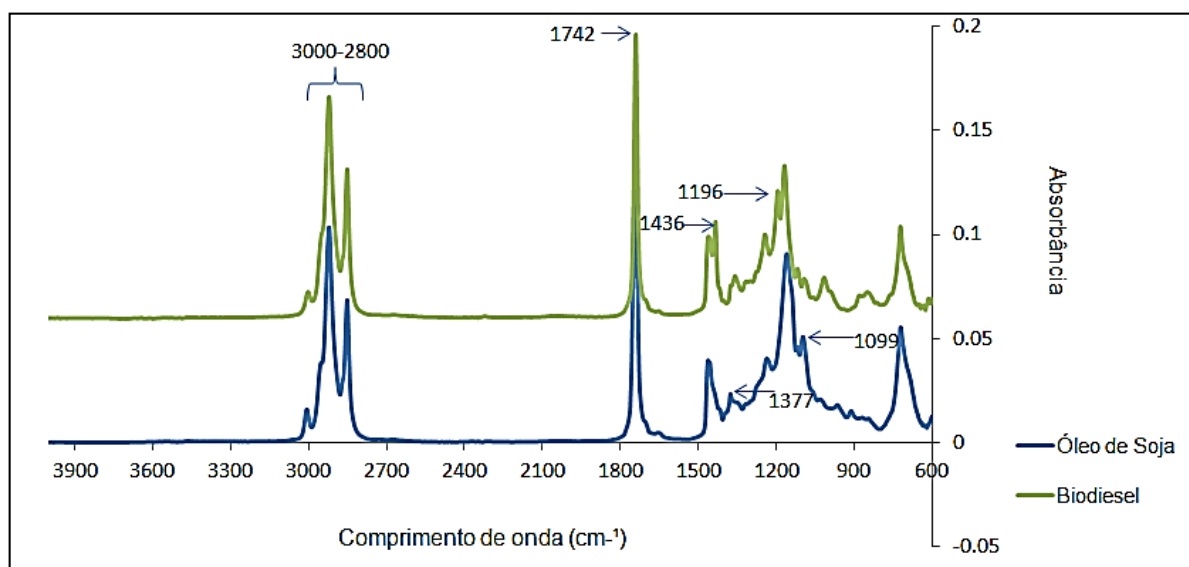


Figura 5.17 - Comparação entre um espectro de biodiesel e um espectro de óleo de soja.

Da Figura 5.17, pode-se observar que existe somente uma pequena diferença entre o espectro do óleo e do biodiesel na reação de alcoólise. Isso ocorre, principalmente, porque, quimicamente, reagente e produto são muito similares.

Ao realizar as atribuições dos espectros, tem-se que a região de 3000 - 2800 cm^{-1} , comum ao biodiesel e ao óleo, é característica do estiramento simétrico CH_2 , do estiramento assimétrico CH_3 e do estiramento CH_2 (OLIVEIRA et al., 2006). BARBOSA (2008) afirmou que essa região é típica de grupos alcanos e grupos alquilas.

Resultados e Discussão

de 1800 - 1700 cm^{-1} , pode-se observar o estiramento C=O que é característico dos ésteres, sendo comuns tanto no biodiesel como no óleo (SOARES et al., 2008).

A principal região que separa o óleo de soja do biodiesel é a região entre 1500 - 900 cm^{-1} , conhecida como "fingerprint", conforme mostrado na Figura 5.18. Observe-se que o comprimento de onda de 1446 cm^{-1} é uma onda assimétrica de CH_3 típica de caracterização de biodiesel e ausente no óleo de soja (SOCRATES, 1997). O pico de 1377 cm^{-1} é característica do grupo O- CH_2 , grupo de glicerol (mono, di, triglicerídeos), presentes no óleo e que devem estar ausentes no biodiesel (DUBE et al., 2004). O estiramento O- CH_3 , representado pelo comprimento de onda em 1196 cm^{-1} , é característico somente do biodiesel. Outra região bastante característica para se diferenciar a formação de ésteres metílicos do óleo é a região de 1075-1100 cm^{-1} , representada pelo estiramento axial assimétrico O- CH_2 -C e - CH_2 -OH, presente unicamente nos espectros de óleo (SOCRATES, 1997).

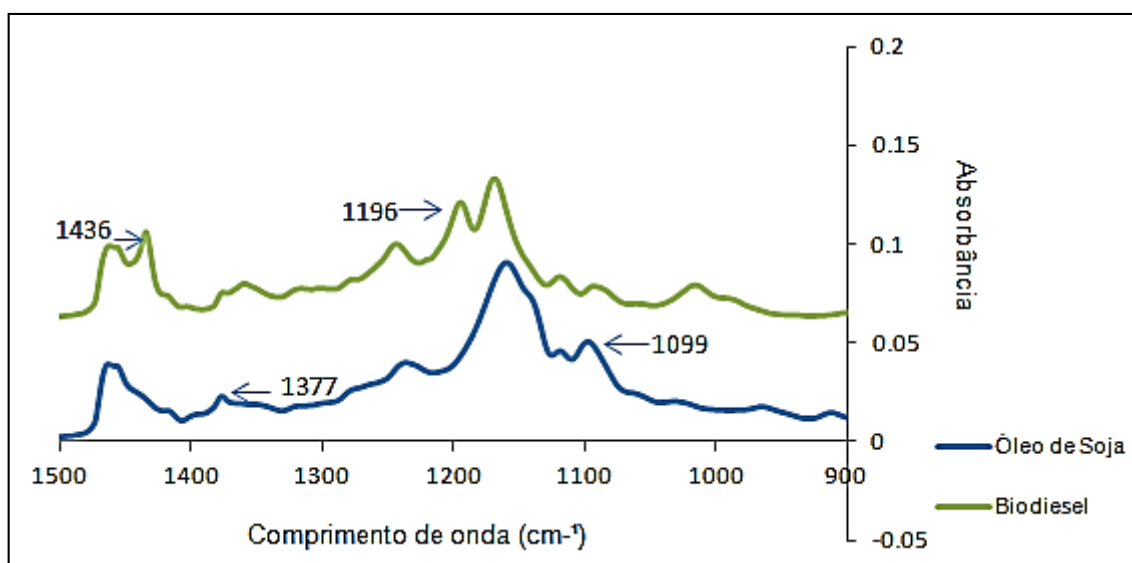


Figura 5.18 - Região de "Fingerprint" de um espectro de biodiesel e um espectro de óleo de soja.

As misturas de concentrações dos padrões de oleato de metila e do óleo utilizadas para a construção dos modelos de PCA e PLS, também foram analisadas por FTIR. Na Figura 5.19, pode-se observar a evolução da reação de transesterificação pelos dos espectros das misturas propostas, conforme já citado anteriormente na Tabela 4.1.

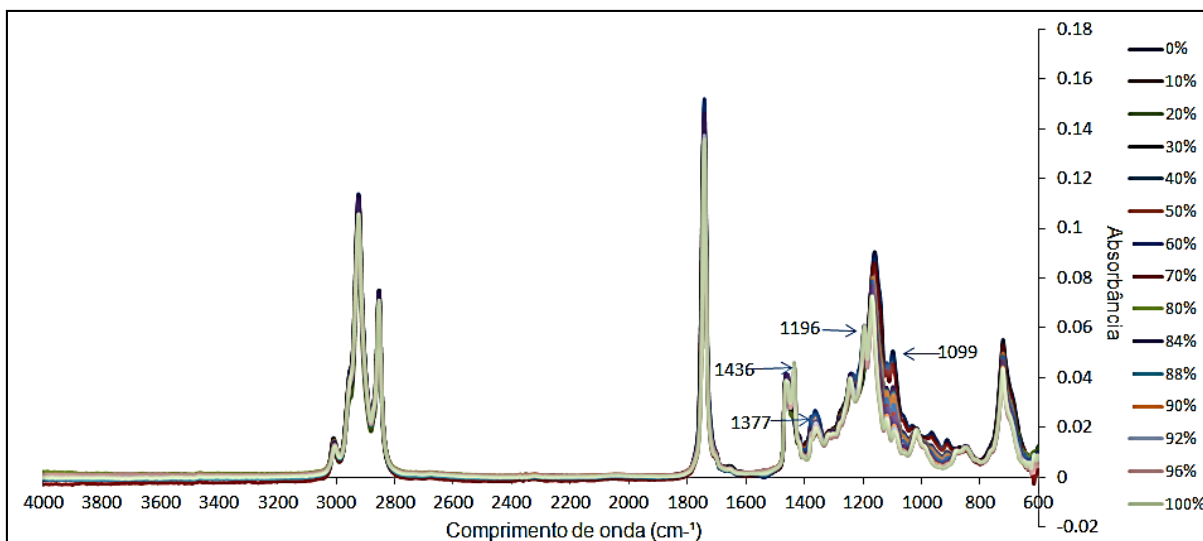


Figura 5.19 - Espectros das misturas do padrão oleato de metila e óleo.

Observa-se claramente na Figura 5.19, que a medida que a concentração do padrão oleato de metila (representante dos ésteres metílicos) cresce, os picos em 1099 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} que são característicos somente no espectro de óleo, decrescem. Assim como os picos de 1196 cm^{-1} e 1436 cm^{-1} , que são típicos do biodiesel, tornam-se mais presentes nos espectros a medida que concentração do oleato de metila cresce. Pode-se inferir que as misturas foram realizadas corretamente, uma vez que se observa nitidamente a evolução da reação.

5.4 Caracterização do Catalisador Heterogêneo

A caracterização dos catalisadores desenvolvidos assim como a comparação de suas estruturas antes e depois da calcinação são comentadas a seguir.

5.4.1 Análise de Fluorescência de Raios-X

Por meio da análise de fluorescência de raios-x verificou-se quais eram os elementos químicos presentes nos catalisadores. Conforme já esperado, o elemento predominante na casca de ovo pura antes e após a calcinação foi o cálcio. Conforme mostrado nas Figura 5.20 e 5.21, pode-se observar o cálcio tanto na camada alpha (KA) como na camada beta (KB).

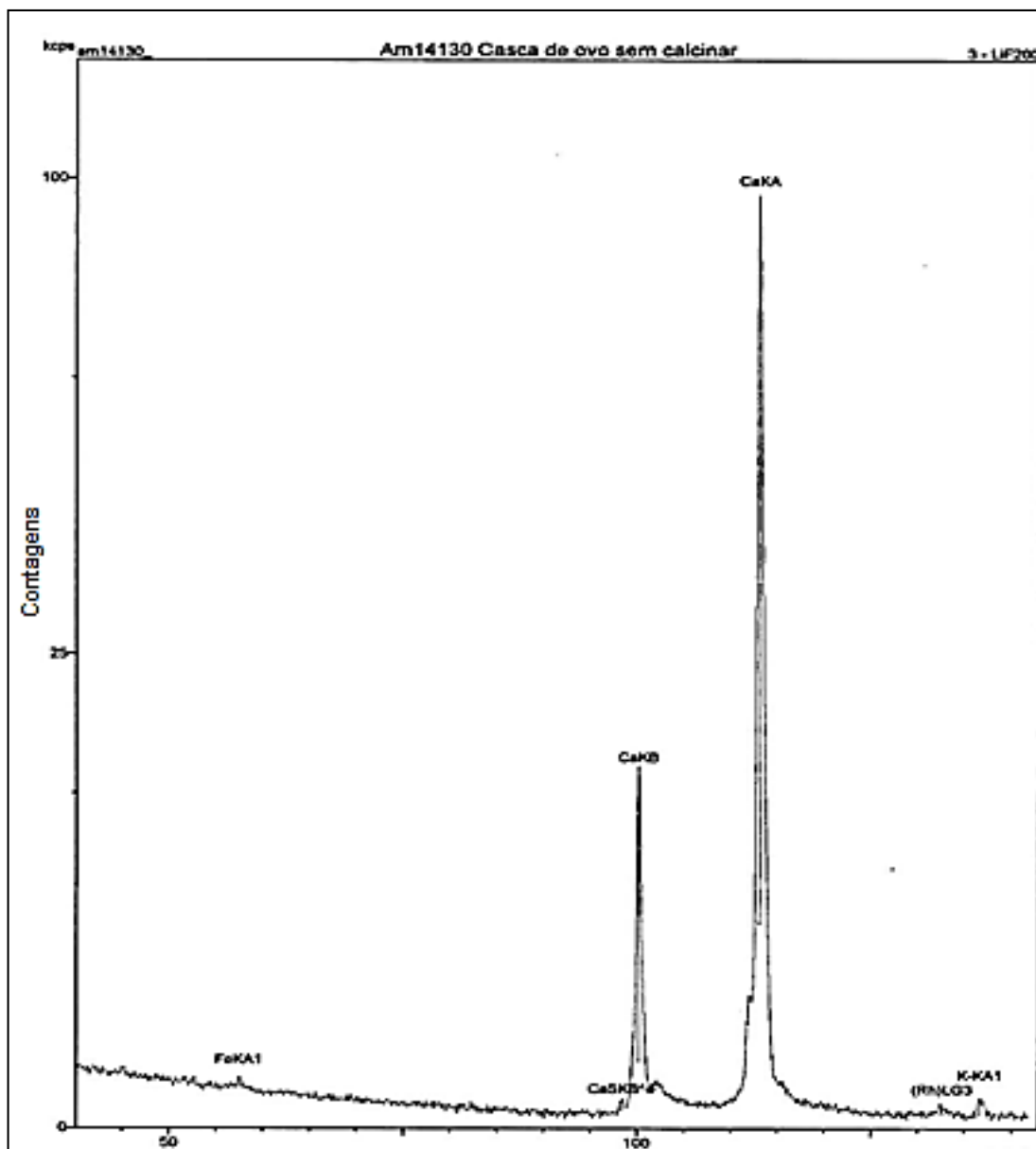


Figura 5.20 - Análise de Fluorescência para a casca de ovo puro antes da calcinação.

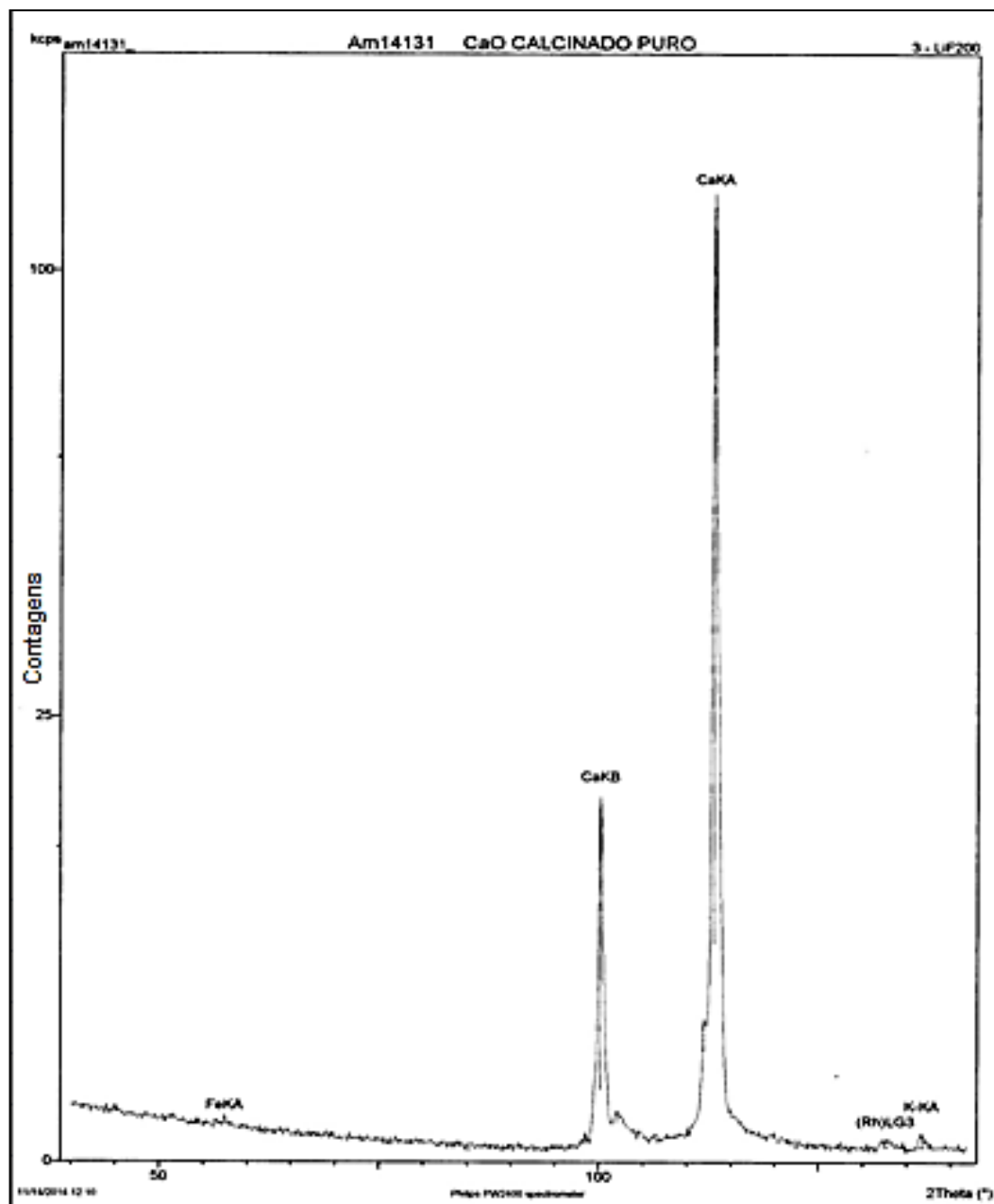


Figura 5.21 - Análise de Fluorescência para a casca de ovo puro após a calcinação.

Além disso, na composição dessas amostras, pode-se notar a presença dos elementos químicos magnésio e fósforo em baixas quantidades (Anexos 1 e 2). Esses elementos estão relacionados com o carbonato de magnésio e fosfato de cálcio relatados por NEVES (1998). Traços de cloro, enxofre, potássio, silício, alumínio, sódio e estrôncio foram observados, conforme os Anexos 1 e 2. Os resultados obtidos estão coerentes segundo outros estudos, como por exemplo de BORO et al. (2011), que relata a presença dos mesmos componentes químicos para as cascas de ovos.

Resultados e Discussão

Já os catalisadores CC50 e CC50R, apresentaram um alto teor de cálcio, porém, como já esperado, também um alto teor de potássio devido a dopagem realizada com o hidróxido de potássio, conforme mostrado nas Figura 5.22 e 5.23 .

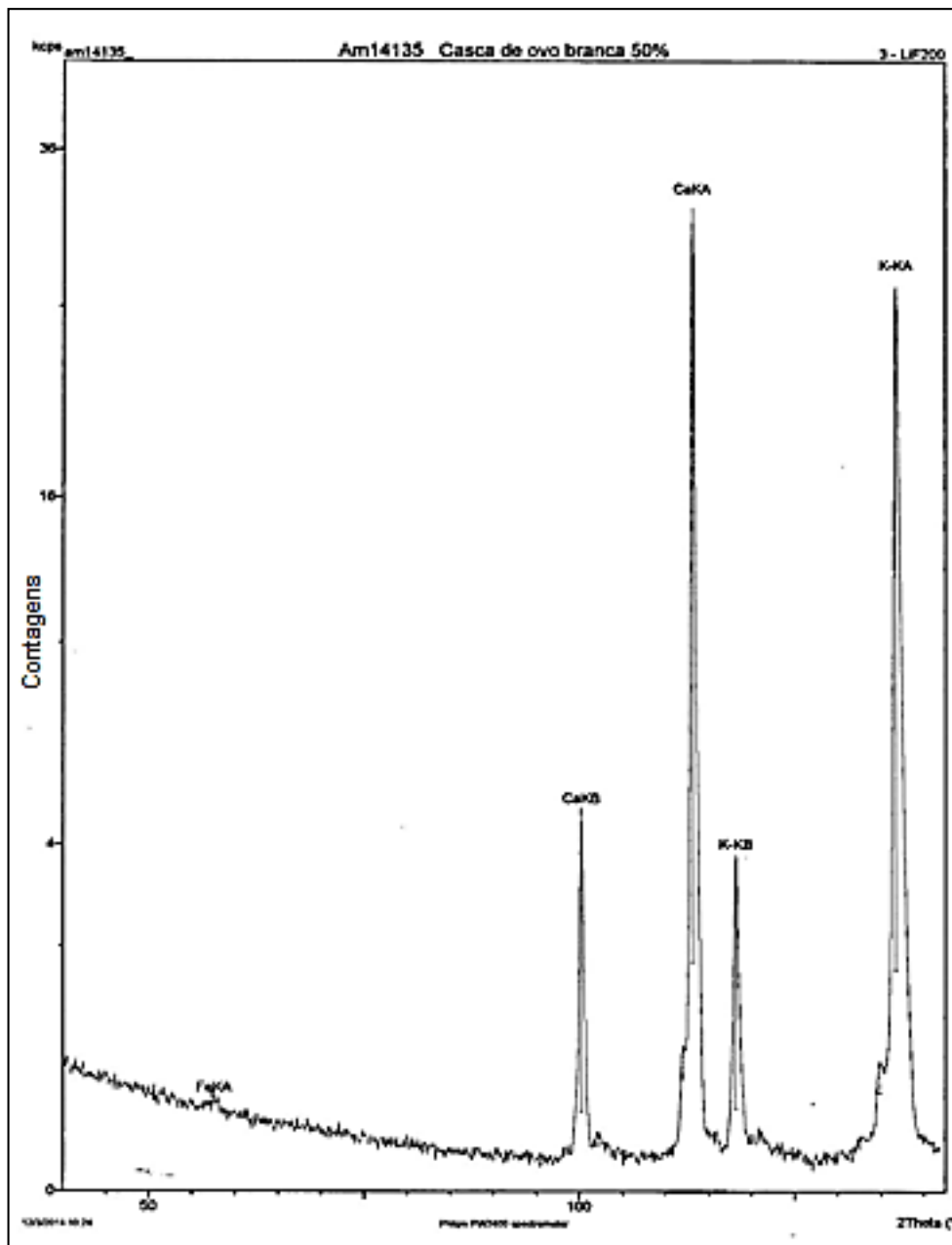


Figura 5.22 - Análise de Fluorescência para a casca de ovo dopada com 50% de KOH calcinada.

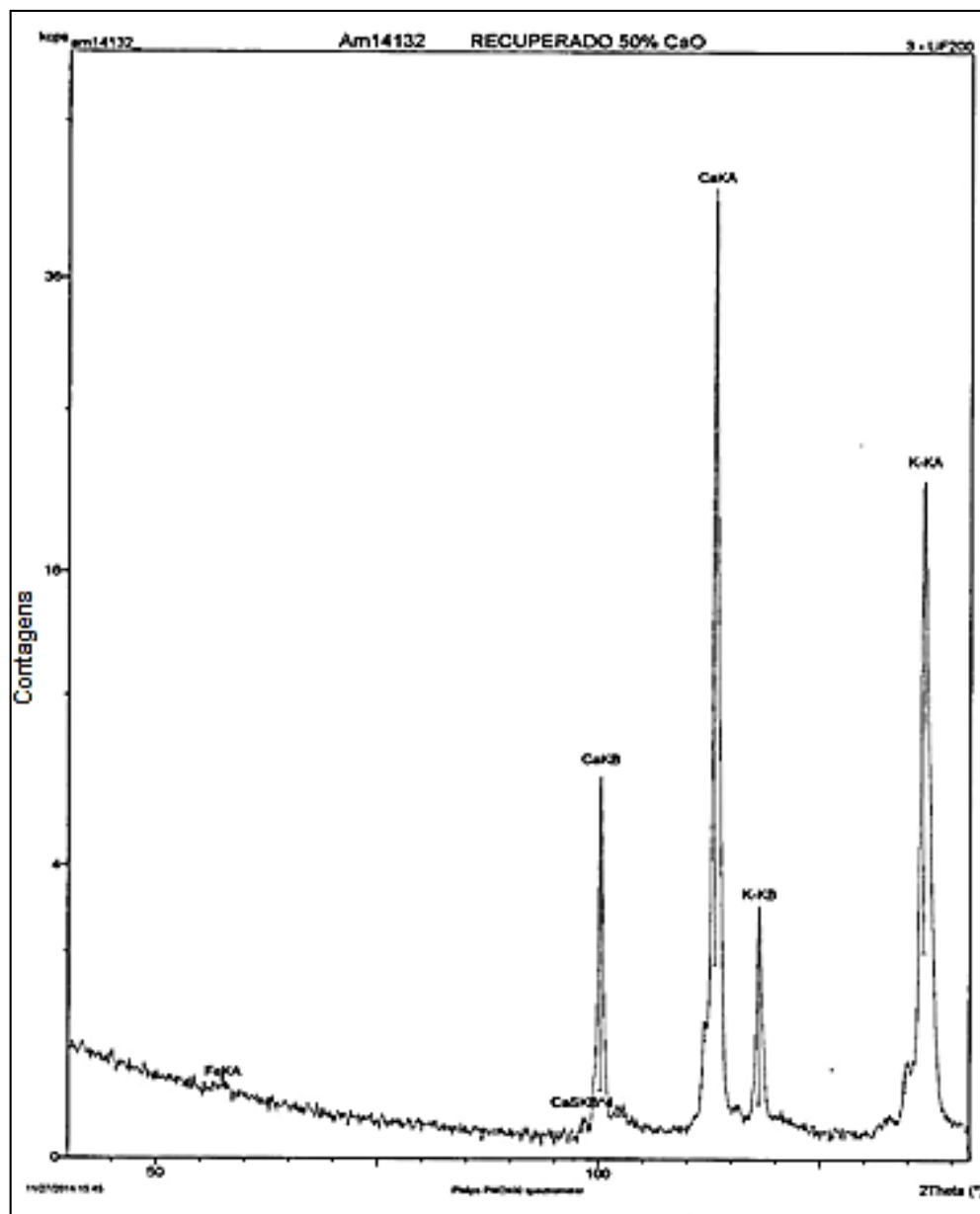


Figura 5.23 - Análise de Fluorescência para a casca de ovo dopada com 50% de KOH recuperada.

Os outros elementos encontrados nas cascas de ovos puras, antes e depois da calcinação, também foram observados em baixas quantidades para os catalisadores dopados com KOH (Anexos 3 e 4).

5.4.2 Análise de Difração de Raios-X

A análise de difração de raios-x possibilitou a identificação das fases dos elementos. Por meio dos espectros gerados e da atribuição dos picos nos mesmos,

Resultados e Discussão

comprovou-se que a casca de ovo pura é predominantemente formada de carbonato de cálcio (CaCO_3) (Figura 5.24). Após a calcinação, observou-se a presença de principalmente do óxido de cálcio (CaO), porém, houve também a formação do óxido de cálcio hidratado ($\text{CaO}\cdot\text{H}_2\text{O}$). A presença da água é justificada uma vez que o óxido de cálcio é muito higroscópico, fazendo com que o mesmo absorva umidade muito facilmente (Figura 5.25).

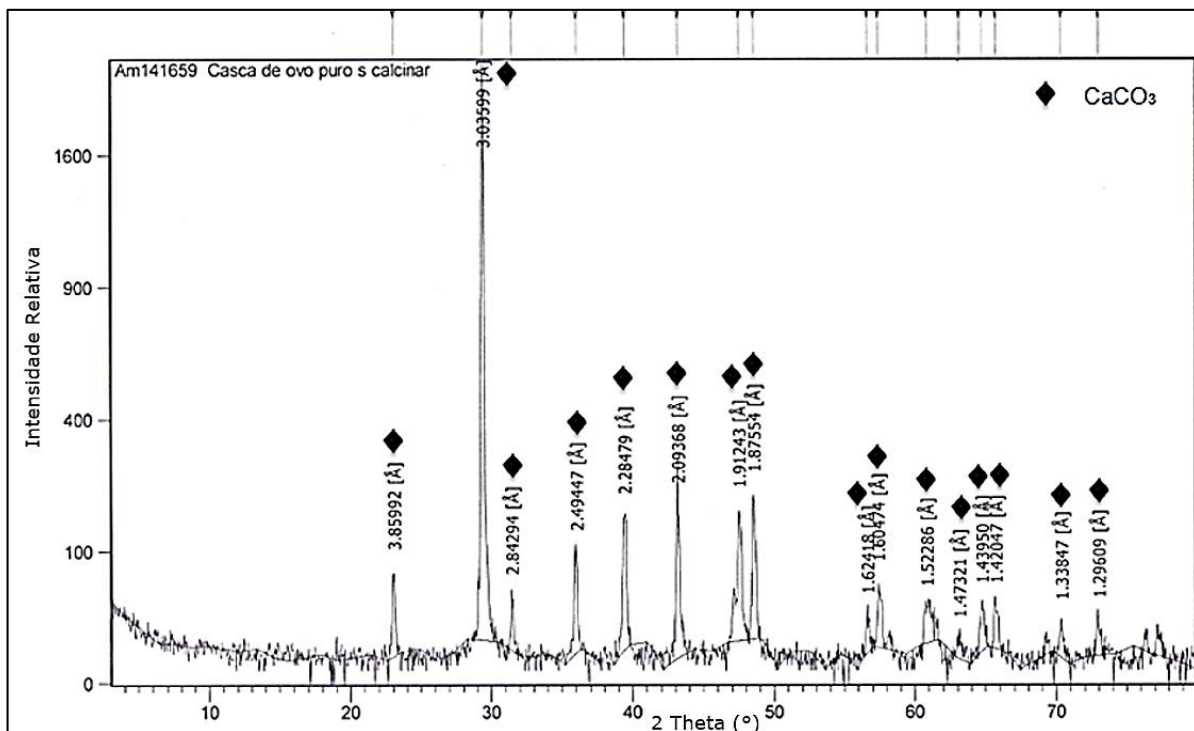


Figura 5.24 - Difração de raios-x da casca de ovo pura antes da calcinação.

Resultados e Discussão

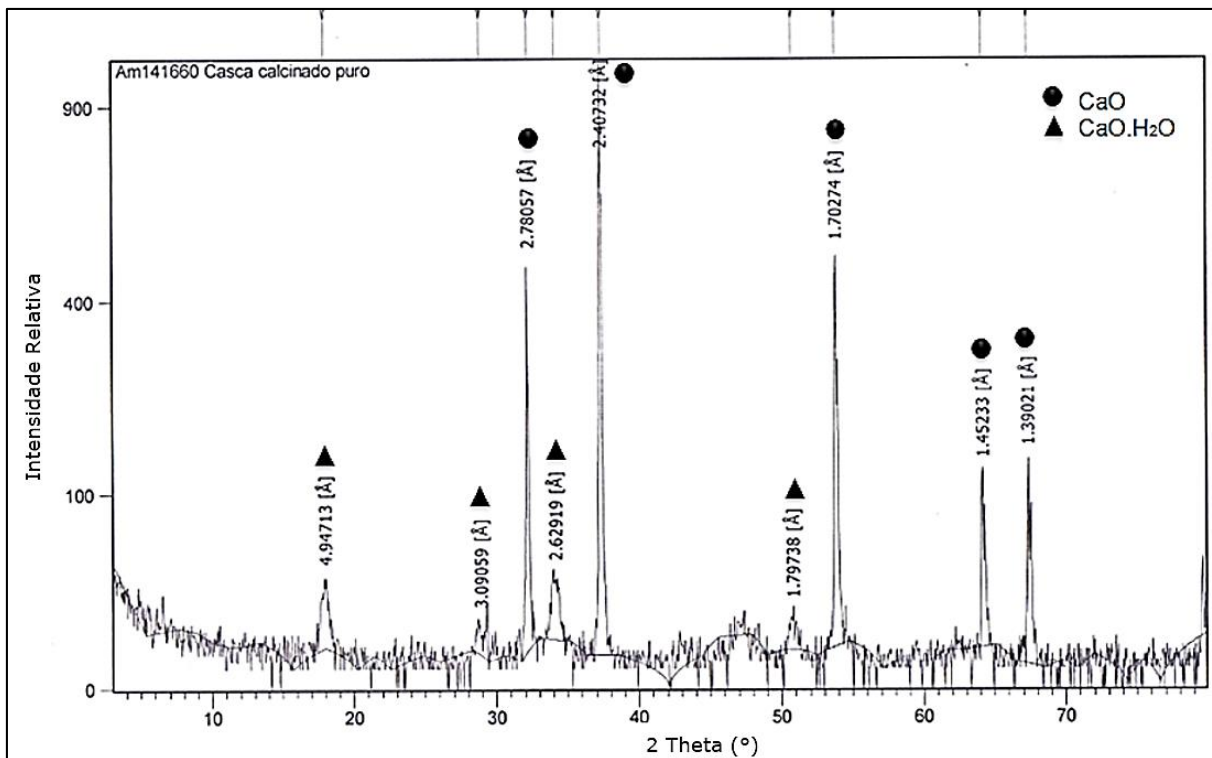


Figura 5.25 - Difração de raios-x da casca de ovo pura após a calcinação.

Na análise do CC50, observou-se a formação de óxidos de cálcio (CaO) e de ozonídeo de potássio (KO₃) em quantidades moderadas. Foi detectado também a formação de óxido de cálcio hidratado (CaO.H₂O), carbonato de cálcio (CaCO₃) e carbonato misto de cálcio e potássio (K₂Ca(CO₃)₂). A presença dos carbonatos indica que não houve uma calcinação total da amostra, mesmo que seja em pequenas proporções. Na Figura 5.26, mostra-se o espectro de difração gerado para a amostra dopada com 50 % de KOH.

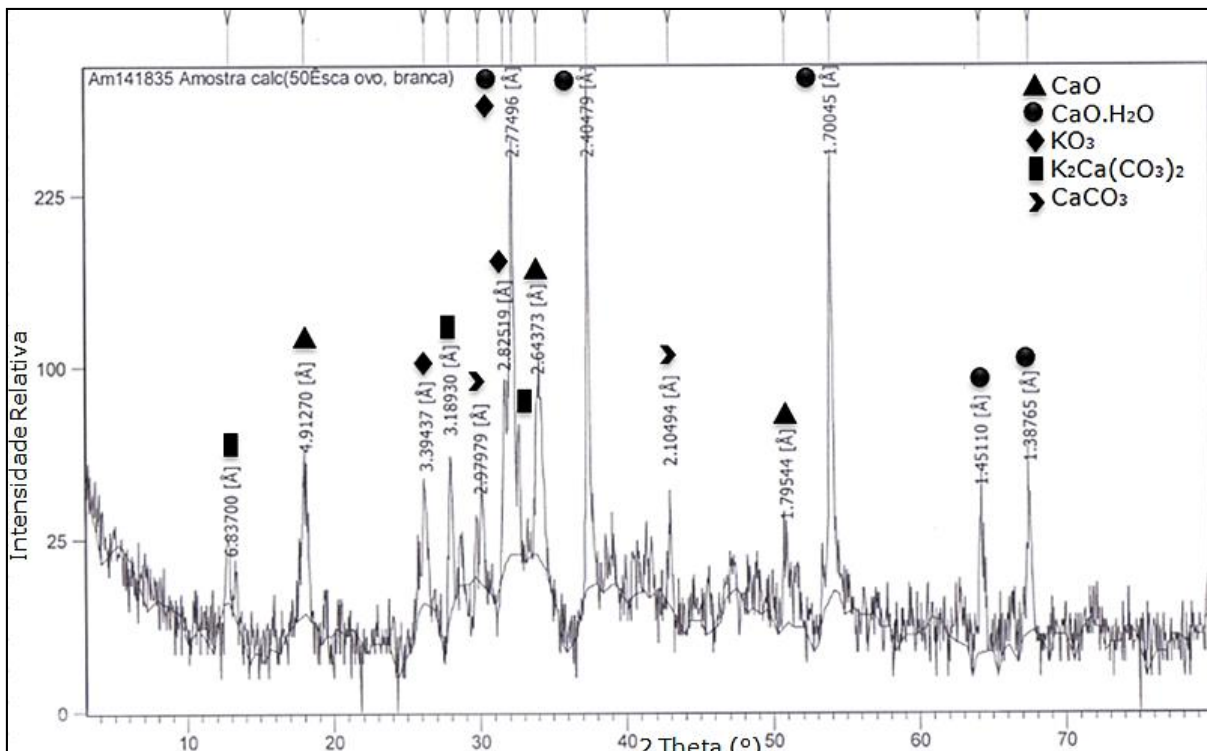


Figura 5.26 - Difração de raios-x da casca de ovo dopada com 50 % de KOH após a calcinação (CC50).

Para a amostra do catalisador recuperado, esperava-se que a estrutura permanecesse a mesma, contudo isso não ocorreu. Após a reação, o catalisador permaneceu com óxidos de cálcio em sua estrutura, porém, foi notado, pela absorbância dos espectros, que essa quantidade foi reduzida. Os ozonídeos de potássio se desfizeram uma vez que são altamente reativos com água (umidade) e aumentou-se a formação dos carbonatos mistos de cálcio e potássio. Óxido de cálcio hidratado, em quantidades moderadas, também pode ser observado conforme mostrado na Figura 5.27.

Resultados e Discussão

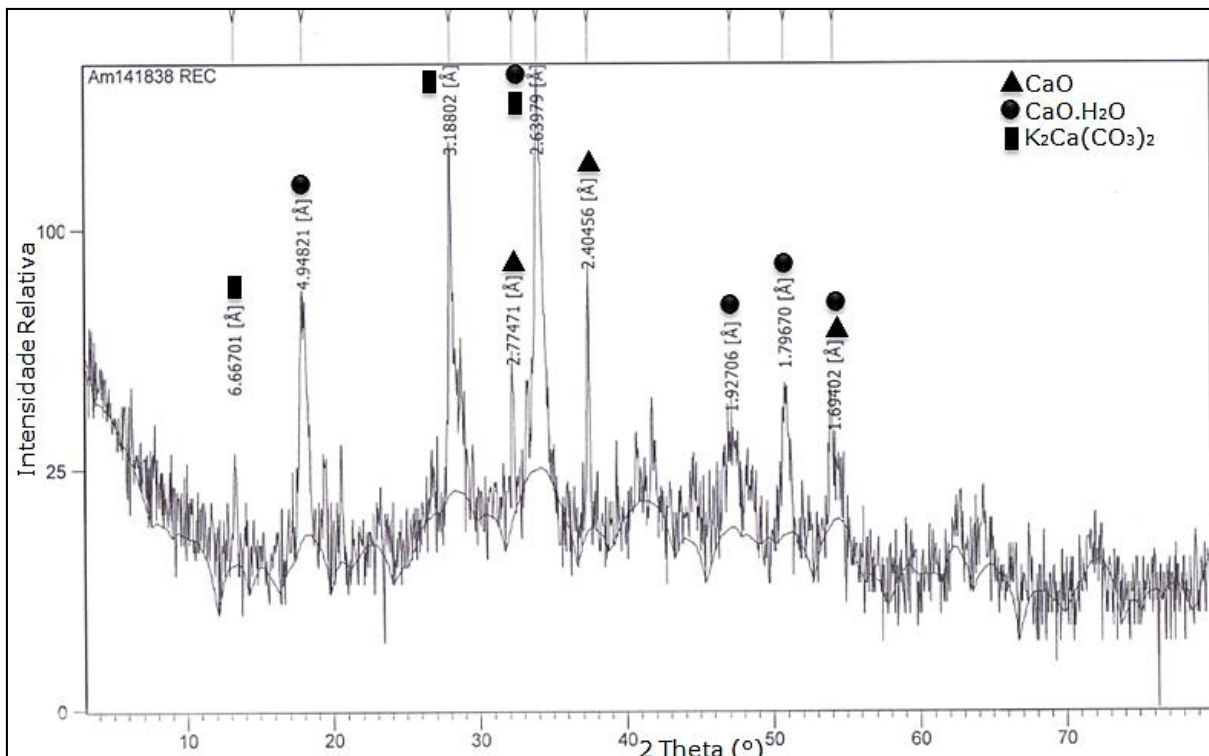


Figura 5.27 - Difração de raios-x da casca de ovo dopada com 50 % de KOH recuperada (CC50R).

Sabe-se, por meio de outros testes realizados, que a modificação do catalisador não foi devido a presença das irradiações de micro-ondas, mas sim, devido ao meio reacional ao qual este foi submetido.

Dessa forma, um novo processo de calcinação seria requerido. Contudo, esse não seria o objetivo, uma vez que o processo demanda alta quantidade energia encarecendo o mesmo. Apesar da formação dos carbonatos, o catalisador utilizado em outra reação proporcionou um resultado com 87,2 % de ésteres metílicos formados, conforme já demonstrado em seções anteriores. Além disso, a glicerina, subproduto formado, é bem mais limpa e uma etapa de neutralização do catalisador não é necessária ao ser comparada com o processo com catalisador homogêneo.

É importante ressaltar que os ruídos observados nos espectros de difração são devidos as amostras analisadas não apresentarem um aspecto cristalino. Segundo NEVES (1989), a casca de ovo é considerada um material bastante amorfo. Ao realizar a dopagem com KOH, nota-se que os ruídos aumentaram significativamente para os catalisadores os CC50 e CC50R.

5.4.3 Análise de DRIFTS

Pela análise de DRIFTS, verificou-se quais os principais grupos funcionais presentes nos catalisadores. Na Figura 5.28, estão apresentadas as médias dos espectros gerados.

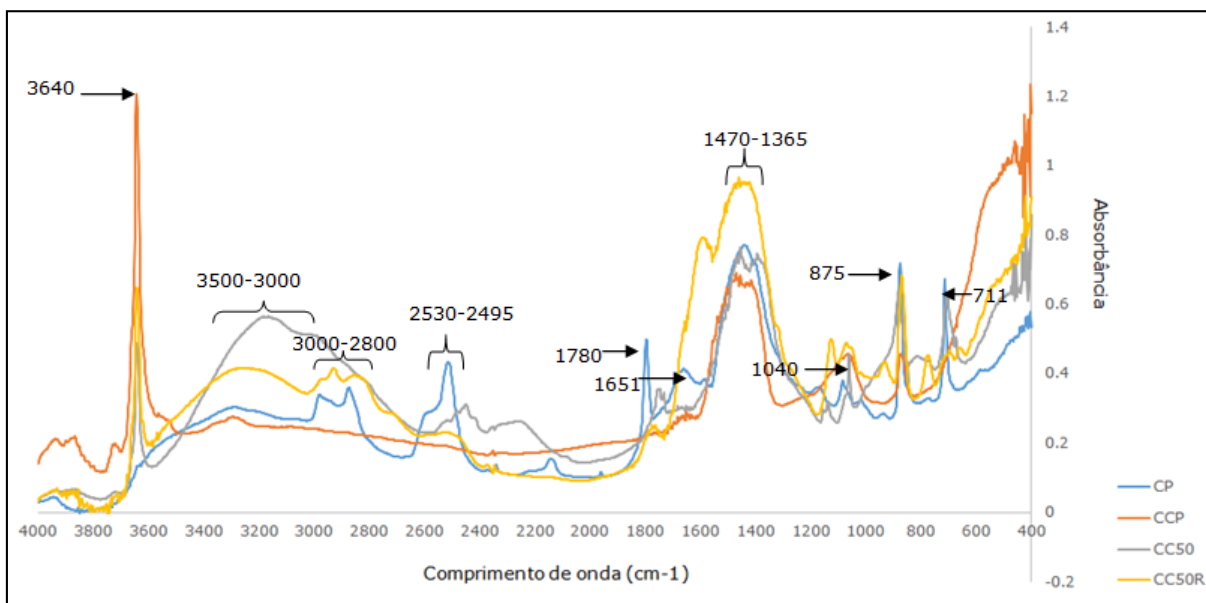


Figura 5.28 - Espectros da análise de DRIFTS dos catalisadores.

Segundo Barbosa (2008), a banda larga na região de 3500 a 3000 cm^{-1} é correspondente a ligações de hidrogênio, representado pelo íon OH^- . As quatro amostras apresentaram essa banda, podendo ser associada a água na composição das mesmas. As bandas de absorção entre 3000 a 2800 cm^{-1} podem ser atribuídas à matéria orgânica (ENGIN et al., 2006).

As regiões de 2530 - 2495 cm^{-1} , 1780 cm^{-1} , 1651 cm^{-1} são características somente da casca de ovo pura antes da calcinação (CP), a quais podem ser atribuídas ao grupo carboxilato representante das aminas presentes nessa amostra e ao grupo $\text{C}=\text{O}$. Tsai et al. (2006) relataram que esses compostos estão relacionados com a composição da membrana da casca de ovo. Já as regiões de 1470 - 1365 cm^{-1} , 875 cm^{-1} e 711 cm^{-1} são atribuídas à vibração dos íons CO_3^{2-} , que correspondem aos carbonatos (RODRÍGUEZ-NAVARRO et al., 2013; JAZIE et al., 2013; BORO et al., 2012). Conforme já observado na análise de difração, para a amostra CP, a presença dos carbonatos é predominante.

Resultados e Discussão

Após o processo de calcinação, a intensidade dos de picos de carbonatos deveria diminuir e ocorrer a formação do óxido de cálcio (JAZIE et al., 2013). Ao compararmos as amostras CCP e CP, nota-se que essa redução ocorreu na intensidade dos picos correspondentes aos carbonatos ($1470 - 1365 \text{ cm}^{-1}$ e 875 cm^{-1}). Além disso, segundo Engin et al. (2005), devido ao processo de calcinação, o qual ocasiona a perda de massa, o íon CO_3^{2-} tende a se deslocar para níveis mais altos de energia, como ocorreu formando o pico de 1040 cm^{-1} . Já o pico agudo em 3640 cm^{-1} é atribuído à presença de H_2O . Observa-se que esse pico está presente somente para os catalisadores já calcinados, o que explica que provavelmente o mesmo está relacionado com a água presente no óxido de cálcio hidratado ($\text{CaO}\cdot\text{H}_2\text{O}$).

Para amostra dopada com KOH (CC50), observa-se, em menor intensidade, a presença do pico 3640 cm^{-1} , que pode ser atribuído à presença de água no composto de $\text{CaO}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Além disso, as regiões típicas dos carbonatos ($1470 - 1365 \text{ cm}^{-1}$, 875 cm^{-1} e 711 cm^{-1}) também podem ser visualizadas na Figura 5.28. Nota-se um pequeno deslocamento dessas bandas provavelmente devido à presença dos carbonatos mistos formados após a dopagem.

Na amostra do catalisador recuperado, observa-se nitidamente que houve um aumento significativo nas bandas correspondentes aos íons dos carbonatos, principalmente na região de $1470 - 1365 \text{ cm}^{-1}$. Esse resultado já era esperado, uma vez que através da difração pôde-se perceber o aumento dos carbonatos nesse catalisador. O CC50R também apresentou pros na região entre $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$, que está relacionada com a matéria orgânica, grupo funcional C–C. Na recuperação do catalisador, pode ter permanecido, aderido ao mesmo, óleo remanescente da reação de transesterificação.

5.4.4 Análise de termogravimetria

Por meio da análise de termogravimetria foi possível acompanhar as mudanças de comportamento e de massa da amostra em função da temperatura e assim pôde-se visualizar onde ocorreram as transformações nas amostras.

Da Figura 5.29, pode-se verificar uma pequena perda de massa entre 220 e $500 \text{ }^\circ\text{C}$, devido à volatilização da matéria orgânica e perda de água. Entre 600 e 780

Resultados e Discussão

°C, houve uma considerável perda de massa referente à decomposição do CaCO_3 e, conseqüentemente, perda de CO_2 , conforme a equação:

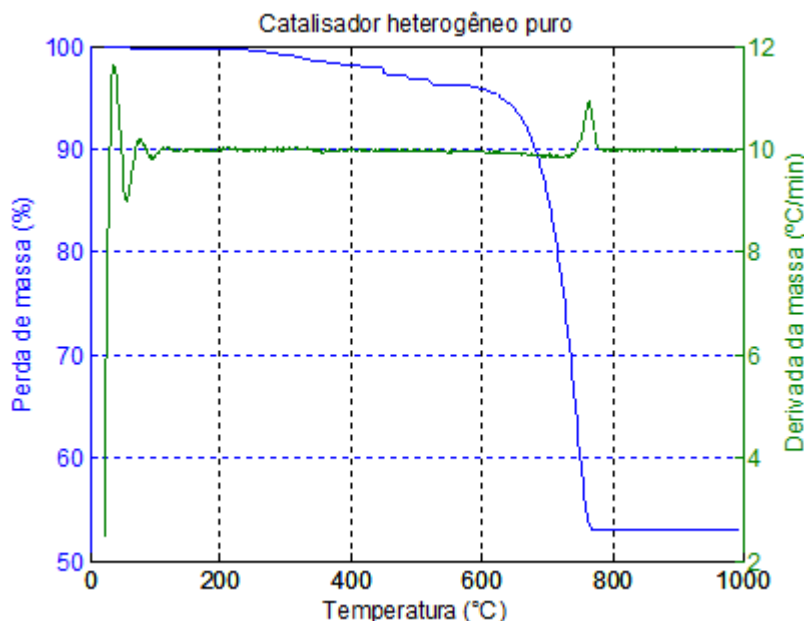
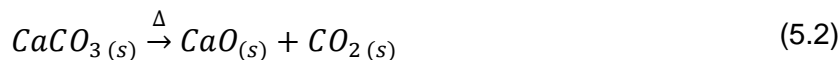


Figura 5.29 - Análise térmica do catalisador puro.

A partir de 780 °C, a curva manteve-se constante, não apresentando alterações adicionais, sinal de que um aumento de temperatura até o limite máximo estudado (1000 °C) não acarretaria mais perdas de massa nesse material. Nota-se que a perda total de matéria foi de aproximadamente 47 %.

Já para o catalisador dopado com KOH (50 %), observa-se, pela Figura 5.30, que houve uma pequena perda de massa entre 50 e 390 °C, que pode ser também atribuída a água e matéria orgânica. Entre 390 e 800°C, houve uma perda de massa significativa, porém, uma perda mais gradual da matéria e em um intervalo maior de temperatura, diferente do observado para o catalisador puro. Essa perda está relacionada com a dopagem de KOH realizada. Provavelmente, com a dopagem, compostos químicos intermediários foram formados, fazendo com que a decomposição dessa amostra começasse a ocorrer em temperaturas inferiores.

Resultados e Discussão

Por meio da derivada primeira, pode-se observar nitidamente que, entre 390 e 600 °C, os compostos intermediários formados devido a dopagem foram sendo volatilizados, diferentemente do observado para o processo de calcinação do catalisador puro.

Outra perda de massa ainda pode ser notada entre 800 e 1000 °C, demonstrando que um aumento da temperatura ainda seria necessário para a decomposição total da amostra (Figura 5.30).

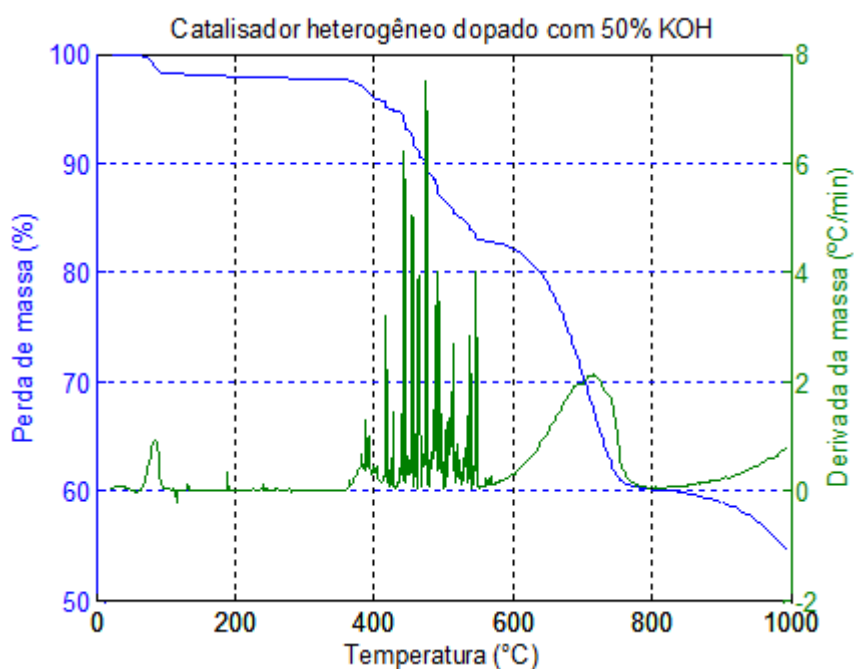


Figura 5.30 - Análise térmica do catalisador dopado com KOH.

Ao comparar a análise de difração e análise térmica, observa-se que os carbonatos remanescentes no catalisador dopado com KOH são devidos ao processo de calcinação que não foi totalmente eficiente. Ao realizar a dopagem do catalisador, o aumento da temperatura de calcinação seria necessário para a total transformação dos carbonatos em óxidos de cálcio e potássio.

A perda total de massa do catalisador dopado até 1000 °C foi de aproximadamente 45 %, porém, a amostra ainda estava sujeita a mudanças com o aumento da temperatura.

5.5 Modelos Quimiométricos

5.5.1 Análise de componentes Principais (PCA)

A análise de componentes principais (PCA) foi realizada para verificar se havia uma evolução da taxa de conversão da reação. Na Figura 5.31, mostram-se os "scores" do PCA gerado para duas componentes principais com os dados centrados na média. As duas componentes principais, PC1 e PC2, juntas explicaram 91,46% da variância total entre as amostras. Pode-se observar claramente nos scores que existe uma tendência em demonstrar o progresso da reação. As amostras que apresentavam baixas concentrações do padrão oleato de metila se encontram em PC1 positivo (grupo de 0 a 30 % e de 31 a 60 %), e acima de 60 % de concentração dos ésteres metílicos estão em PC 1 negativo. Pode-se notar ainda, que as amostras que apresentavam menores concentrações do padrão são as amostras com 0 e 10 %, as quais se situam bem mais à esquerda do score de PC1, com uma forte tendência em se separar das demais amostras.

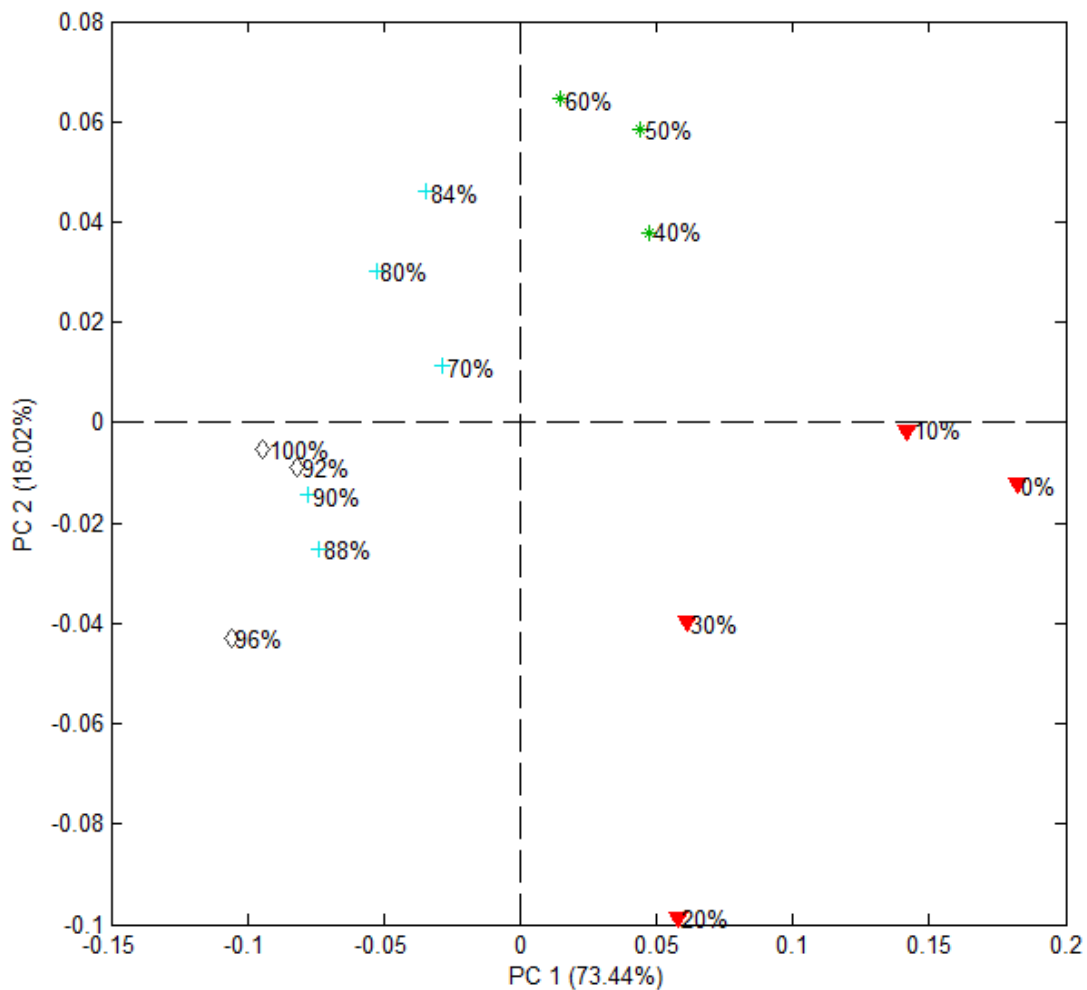


Figura 5.31 - Scores de PC 1 versus PC 2.

Legenda: ▼ 0 a 30 %, * 31 a 60 %, + 61 a 90 %, ◇ 91 a 100 % de ésteres metílicos (representados pelo padrão oleato de metila).

Na Figura 5.32, apresenta-se o score de PC1 versus as amostras. Pode-se observar nitidamente a evolução da reação de transesterificação.

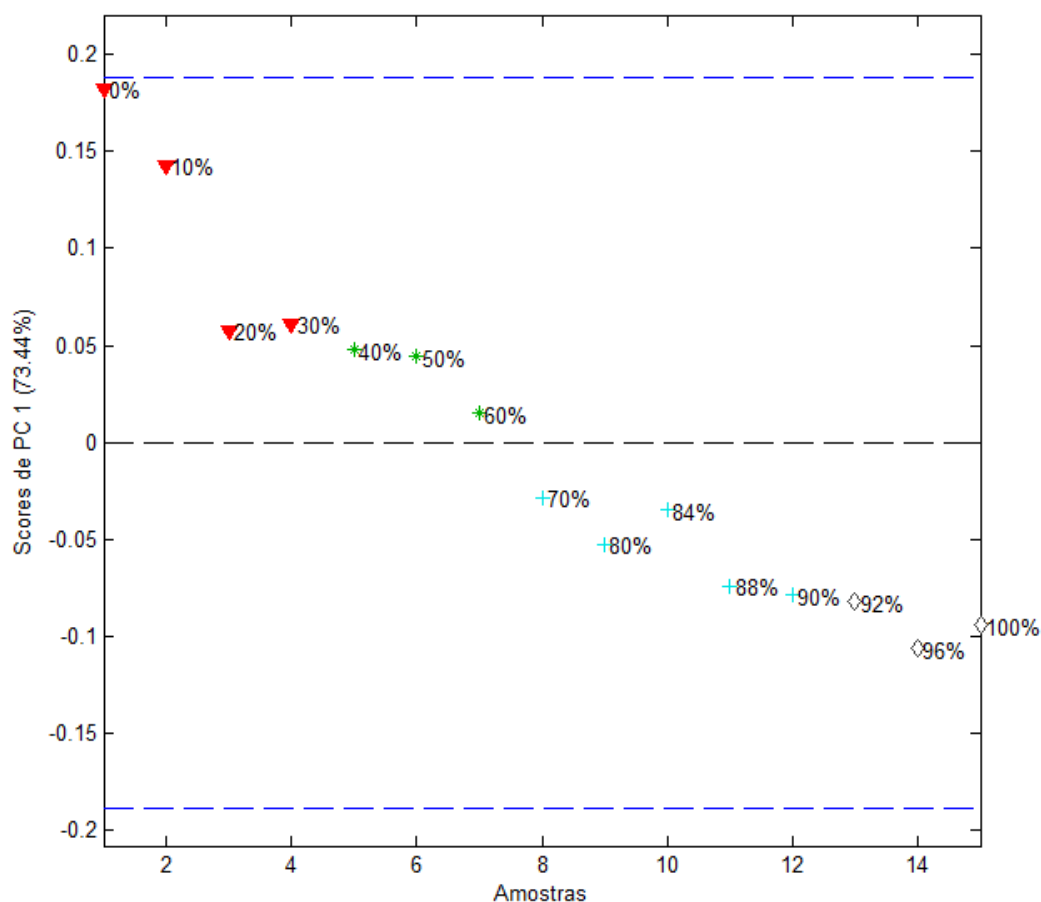


Figura 5.32 - PC 1 versus amostras.

Legenda: ▼ 0 a 30 %, * 31 a 60 %, + 61 a 90 %, ◇ 91 a 100 % de ésteres metílicos (representados pelo padrão oleato de metila).

Por meio dos loadings de PC1 (Figura 5.33), observa-se que as variáveis que mais contribuíram para a modelo encontram-se na região discutida anteriormente na análise das diferenças entre os espectros no infravermelho do óleo e do biodiesel, região de 1800–600 cm^{-1} .

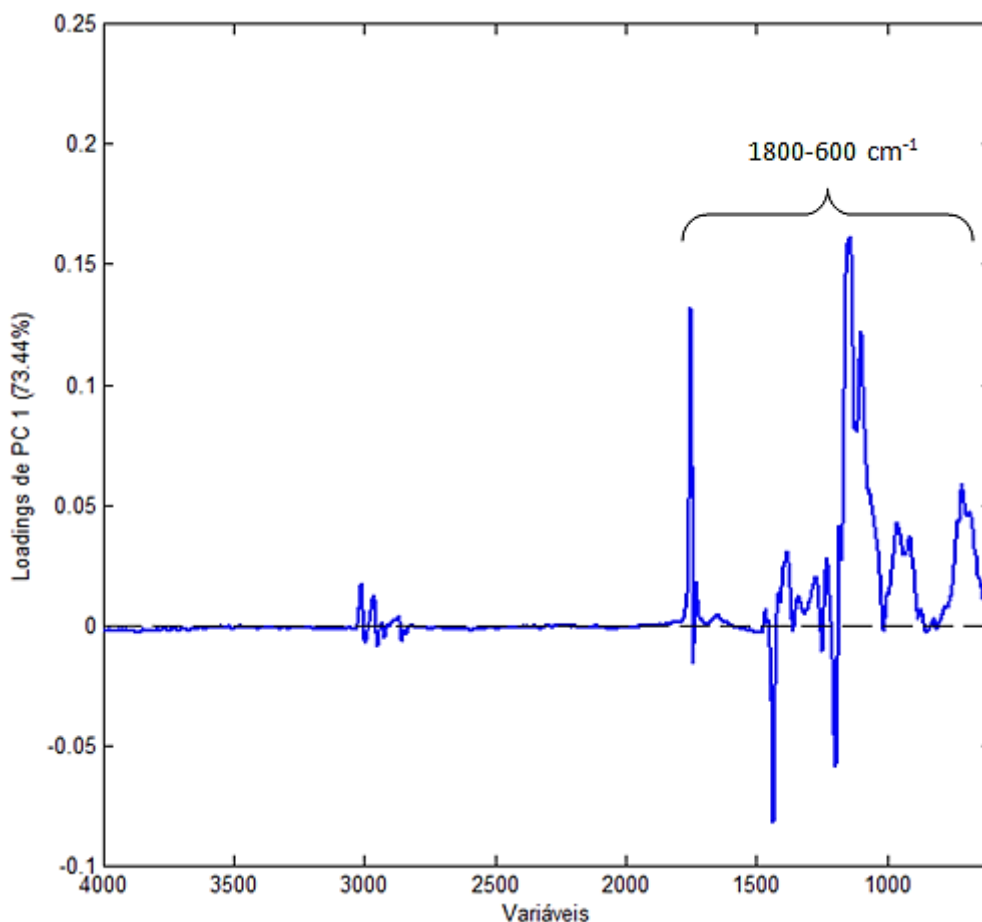


Figura 5.33 - Loadings de PC 1 versus o Comprimento de ondas cm^{-1} .

Na análise multivariada, para identificar se uma amostra é muito atípica ao conjunto de dados, ou seja um "outlier", observa-se os resíduos dessa amostra e o T quadrado de Hotteling (medida que correlaciona os vetores e mede a influência de cada amostra no conjunto). Pelo gráfico de resíduos e T quadrado de Hotteling (Figura 5.34) observa-se que não foi detectado nenhum "outlier" nesse conjunto de dados. Apesar da amostra de 70 % (concentração de oleato de metila) apresentar um alto resíduo, a sua influência sobre o conjunto de dados é baixa, ou seja, o T quadrado de Hotteling é pequeno.

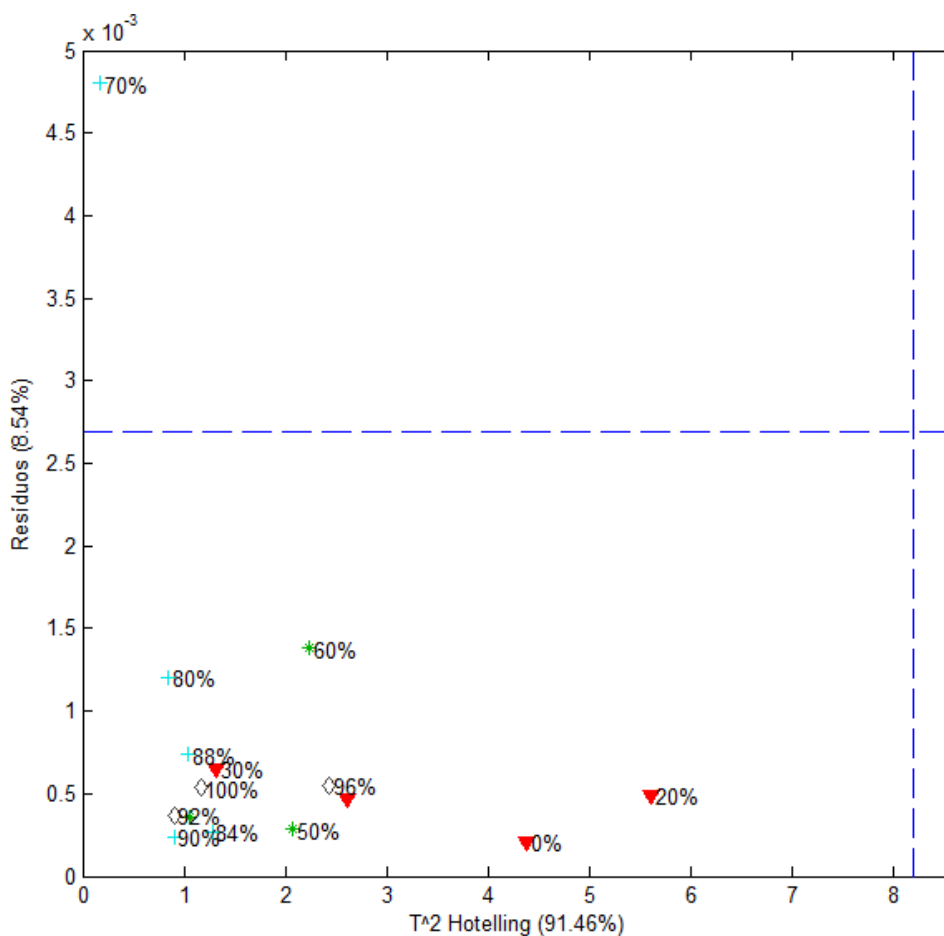


Figura 5.34 - Resíduos versus T²Hotelling.

5.5.2 Regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS)

Após a realização da PCA, utilizou-se a calibração multivariada para se construir modelos quantitativos capazes de prever a taxa de conversão dos ésteres numa reação de biodiesel. Na Tabela 5.3, estão apresentados os resultados dos modelos de calibração multivariada, PLS, obtidos com as diferentes estratégias de pré-processamento de dados utilizando toda faixa espectral.

Resultados e Discussão

Tabela 5.3 - Resultados dos modelos PLS obtidos com diferentes estratégias de pré-processamento de dados utilizando toda faixa espectral.

Tipo de Pré-processamento (espectro total)	RMSEC %	RMSECV %	RMSEP %	VL's	Rc	Rv
MC / SNV	2,69954	4,15973	5,84202	2	0,993	0,992
MC / SNV	2,07484	4,31705	4,43876	3	0,996	0,969
MC / SNV	0,570313	3,85306	3,75391	5	1,000	0,977
MC / MSC	2,97777	4,5719	6,12287	2	0,992	0,992
MC / MSC	1,01879	5,83188	4,4291	5	0,999	0,968

NOTA: MC: mean center; SNV: variação normal padrão; MSC: correção multiplicativa de sinal; variação normal padrão; VL: variáveis latentes; Rc: coeficiente de correlação de calibração; Rv: coeficiente de correlação de validação;

A seleção do melhor modelo gerado foi baseada nos erros de RMSEC e RMSEP. Quanto menor estes valores melhor será a capacidade preditiva do modelo. Da Tabela 5.3, pode-se observar que os espectros submetidos ao cálculo do SNV seguidos da centralização da média, apresentaram melhores resultados comparados aos do MSC para o mesmo número de variáveis latentes. O modelo utilizando o SNV com 5 variáveis latentes (total de 99,91 % de toda informação espectral) foi o melhor modelo gerado para quantificação do biodiesel.

Pelos coeficientes de regressão gerados pelo modelo utilizando o SNV/Mean Center e 5 VL's, pode-se identificar as regiões do espectro que mais influenciaram no processo de predição das amostras. A região com maior influência foi de 1800–600 cm^{-1} . Dessa forma, pelo corte da região mencionada, construiu-se outros modelos de predição. Na Tabela 5.4, mostram-se os resultados obtidos com esse novo modelo.

Resultados e Discussão

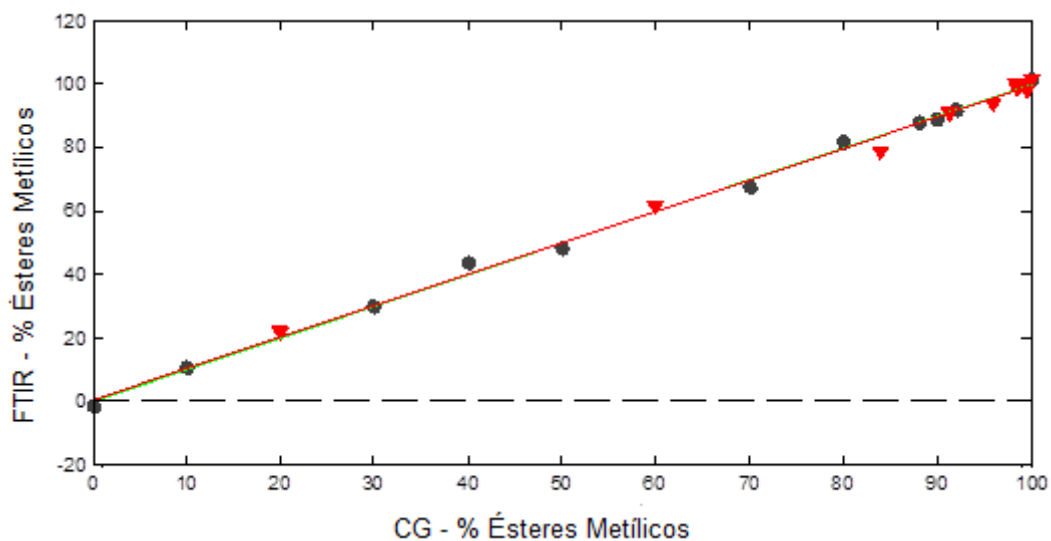
Tabela 5.4 - Resultados dos modelos PLS obtidos com diferentes estratégias de pré-processamento de dados utilizando a região espectral de 1800–600cm⁻¹.

Tipo de Pré-processamento (Região de 1800 - 600cm ⁻¹)	RMSEC %	RMSECV %	RMSEP %	VL's	Rc	Rv
SNV / MC	2,25797	3,46066	4,10328	2	0,995	0,998
SNV / MC	1,7697	3,72314	2,10461	3	0,997	0,993
SNV / MC	0,712985	3,90567	3,8013	5	1,000	0,983
MSC / MC	2,7274	3,94164	4,48099	2	0,993	0,998
MSC / MC	0,584492	4,71866	6,98227	5	1,000	0,965

NOTA: MC: mean center; SNV: variação normal padrão; MSC: correção multiplicativa de sinal; variação normal padrão; VL: variáveis latentes; Rc: coeficiente de correlação de calibração; Rv: coeficiente de correlação de validação;

Em geral, os modelos gerados com a região de 1800–600 cm⁻¹ foram melhores que aqueles gerados com os espectros totais. Novamente, os resultados utilizando o pré-processamento SNV/Mean Center foram mais eficazes, apresentando baixos erros de RMSEP e RMSEC.

Na Figura 5.35, são mostrados os valores obtidos pelo método de referência, que foi a cromatografia a gás, versus os valores que o modelo previu pela análise de FTIR (valores do modelo gerado com 3 VL's e utilizando os pré-processamentos SNV/Mean Center). O modelo ficou bem ajustado, com poucas amostras fora da curva de calibração.



Legenda: ● amostras de calibração, ▼ amostras de validação.

Figura 5.35 - Correlação entre o real versus o previsto para o modelo gerado com 3 VL's e utilizando o SNV e Mean Center como pré-processamentos.

Apesar de algumas amostras apresentarem uma pequena discrepância entre os valores reais e os previstos, o modelo gerado faz uma ótima aproximação para quantificação da taxa de conversão da reação de transesterificação. Devido a não modelagem de alguns interferentes da reação, como os diglicerídeos e monoglicerídeos, um certo erro era esperado. Mas, mesmo assim, o modelo desenvolvido pode ser utilizado para uma excelente estimativa do rendimento da reação por uma análise simples e rápida utilizando o FTIR.

6 Conclusão

A produção do biodiesel em um reator irradiado por micro-ondas é um método de produção extremamente promissor para a indústria desse biocombustível. Os usos das catálises homogênea e heterogênea, foram bem sucedidas ao se empregar o reator de micro-ondas. Os tempos de reações foram reduzidos significativamente com relação àqueles dos processos convencionais. Com apenas um minuto de reação, obteve-se 98,9 % de conversão de ésteres metílicos por catálise homogênea, e, empregando a catálise heterogênea, com quinze minutos, obteve-se 100 % de conversão.

O catalisador heterogêneo desenvolvido à base de cascas de ovos foi compatível com o uso no reator de micro-ondas ao ser dopado com hidróxido de potássio. Apesar da estrutura do catalisador não ter se mantido intacta após uma reação de transesterificação, o uso de um catalisador heterogêneo melhora a qualidade do biodiesel: torna mais fácil a separação entre produto e subproduto gerado, reduz etapas de purificação, e tem a possibilidade de ser reutilizado ou regenerado.

O método de análise utilizando o FTIR, em conjunto com a calibração multivariada, é também uma técnica de grande valia para indústria, uma vez que não requer nenhuma preparação prévia da amostra e reduz significativamente o tempo e o custo de análise. No presente trabalho, o FTIR acoplado a um técnica de calibração multivariada (PLS), mostrou ser uma técnica rápida e confiável para a quantificação dos teores de ésteres metílicos.

Na busca de uma melhoria contínua e redução de custos para a produção e análise do biodiesel, sugestões e propostas para trabalhos futuros são descritos a seguir:

- Utilização de um reator de micro-ondas de produção contínua. Uma vez já verificado a viabilidade de produção e os parâmetro ótimos, uma produção contínua aumentaria a capacidade de produção desse biocombustível.

Conclusão

- Melhorias no catalisador heterogêneo desenvolvido para que a atividade catalítica não seja perdida durante uma reação de transesterificação e para que uma nova etapa de calcinação não seja necessária.
- Realização de um modelo de quantificação de biodiesel mais robusto, ou seja, realização de um novo modelo de PLS incrementando mais amostras reais de biodieseis e modelando os interferentes, como os mono e diglicerídeos. Além disso, poderia ser desenvolvido um trabalho de monitoração online da reação de transesterificação através do FTIR utilizando o micro-ondas em produção contínua.
- O FTIR juntamente com o uso da calibração multivariada poderia ser também utilizado para detecção de adulterações de blendas de diesel de petróleo e biodiesel. Além disso, outros modelos poderiam ser desenvolvidos para prever propriedades do biodiesel, como densidade, teor de água, impurezas entre outros.

Referências

AGARWAL, A.K.; DAS, L.M. Biodiesel development and characterization for use as a fuel ignition engine. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v.123, p.440-447, 2001.

AHMAD, A.; MAT, Y. N.; DEREK, C.; LIM, J.; Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, n.1, p. 584-593, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D6751**. American Society for testing and materials, 2008.

ASAKUMA, Y.; OGAWA, Y.; MAEDA, K.; FUKUI, K.; KURAMOCHI, H. Effects of microwave irradiation on triglyceride transesterification: Experimental and theoretical studies. **Biochemical Engineering Journal**, n.58-59, p.20-24, 2011.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL. **Brasília: Ministério de Minas e Energia**, 2010. Disponível em:
<<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/legislacao.html>>, Acesso em julho. 2014.

BALAT, M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production - a review of current work. **Energy Conversion and Management**, v.52, n.2, p.1479-1492, 2011.

BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. **Applied Energy**, v.87, n.6, p.1815-1835, 2010.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1.ed. Editora: UFV. Viçosa, 2008. 189p.

BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; SABADINI, L.E. Aquecimento em forno de micro-ondas / Desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Química Nova**, v.24, n.6, p.9001-904, 2001.

Referências

Biodiesel Standard; **Resolução ANP no 7**, Diário Oficial da União, Brasil, 2008, 20/3/2008.

BORGES, M.E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, n.5, p. 2839-2849, 2012.

BORO, J.; DEKA, D.; THAKUR, A. J. A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p.904-910, 2012.

BRASIL. Congresso. Senado. Lei nº 11.097/2005, Brasília, DF, 2005. Disponível em <<http://www.planalto.gov.br>>, Acesso em julho. 2014.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. **Boletim do Ministério de Minas e Energia**. Ed. 42. Brasília: Ministério de Minas e Energia, jun. 2011. 23p. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/spg/galerias/arquivos/publicacoes/boletim_mensal_combustiveis_renovaveis/Boletim_DCR_nx_042_-_junho_de_2011.pdf>. Acesso em 20 maio. 2014.

CARRARETTO, C.; MACOR, A.; MIRANDOLA, A.; STOPPATO, A.; TONON, S. Biodiesel alternative fuel: experimental analysis and energetic evaluations. **Energy Conversion and Management**, v. 29, n.22-15, p.2195-2211, 2004.

CHO, Y.B.; SEO, G. High activity of acid-treated quail eggshell catalyst in the transesterification of palm oil with methanol. **Bioresource Technology**, v.101, p.8515-8519, 2010.

CHRISTIE, W. W. **Gas Chromatography and Lipids: Practical Guide**. British Library Cataloguing, 1989.

COMITÊ EUROPEU DE NORMALIZAÇÃO. **Norma Europeia: EN 14214**. Comitê Europeu de Normalização, 2008.

DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P.C. Cromatografia: um breve ensaio. **Química Nova na Escola**, n. 7, p. 21-25, 1998.

Referências

DEMIRBAS, A. **Biodiesel - a realistic fuel alternative for diesel engines**. London: Springer-Verlag Limited, 2008.

DEMIRBAS, A.H.; DEMIRBAS, I. Importance of rural bioenergy for developing countries. **Energy Conversion and Management**, n.8, p.2386-2398, 2007.

DERMIBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.31, n.5, p.466-487, 2005.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ.; ALMEIDA, M.F.; Compariosn of the performance of diferente homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. **Fuel**, v.87, p.3572-3578, 2008.

DUBE, M. A.; ZHENG, S.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. J. AM.Enhancing Biodiesel Production from Soybean Oil Using Ultrasonics. **Oil Chemical Society**, v.81, n.6, p.599–603, 2004.

ENCIMAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; MARTÍNEZ, G. Rape oil tranesterification over heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, v.91, p.1530-1536, 2010.

ENCINAR, J.M.; GONZAÁLEZ, J.F.; RODRÍGUEZ,R. Ethanolysis of used frying oil, biodiesel preparation and characterization. **Fuel Processing Technology**, v.88, p. 513-522, 2007.

ENGIN, B.; DERMITAS, H.; EKEN, M. Temperature effects on egg shells investigated by XRD, IR and ESR techniques. **Radiation Physics and Chemistry**, n.75, p.268-277, 2006.

ENWEREMADU, C. C.; MBARAWA, M. M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil : A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, p.2005-2224, 2009.

European Union. **EN 14103**: Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) -Determination of ester and linolenic acid methyl esters contents. European Union, 2011.

Referências

FIDÊNCIO, P. H. **Análise de solos por espectroscopia no infravermelho próximo e aplicação de métodos quimiométricos**. Tese (Doutorado em Ciências-Química Analítica)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

FOGAÇA, J. Brasil Escola, 2014. Disponível em:
<<http://www.brasilecola.com/geografia/biocombustiveis.htm>>. Acesso em 25 maio. 2014.

FRANCA, A.S., OLIVEIRA, L.S. Potential Uses of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). In: Food Processing and Engineering In: F. Columbus (Ed.) **Advances in Food Engineering**, Nova Publishers, New York, 2010, p. 1-47.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of American Oil Chemists'Society**, v.61, p. 1638-43, 1984.

GAROFALO, M.N., DALL'OGGIO, E.L., SOUZA JR., P.T., **Processo para a produção de biodiesel utilizando óleos vegetais ou gordura animal e indução por microondas**, Patente INPI PI0403530, 2004.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja - Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v.30, n.5, p.1369-1373, 2007.

GEYDE, R. N.; WEI, J. B.; **Canadian Journal Chemical**, n.5, v.76, p.525-532, 1998.

GUO, F.; PENG, Z. G.; DAI, J. Y.; XIU, Z. L. Calcined sodium silicate as solid base catalyts for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v.91, p.322-328, 2010.

HENDRA, P. J., BIREMBAUT, F. How FTIR works II, **The Internet Journal of Vibrational Spectroscopy**, v.6, n.3, 2002. Disponível em <<http://www.ijvs.com>>. Acesso em 27 de maio. 2014.

HOLLAS, J. M. **Modern Spectroscopy**. Chichester: John Wiley & Sons, 2004. 452p.

JAIN, S.; SHARMA, M.O. Prospects of biodiesel from Jatropha in India: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, n.1, p.763-771, 2010.

Referências

JAZIE, A. A.; PRAMANIK, H.; SINHA, A. S. K.; JAZIE, A. A. Egg shell as eco-friendly catalyst for transesterification of rapessed oil: Optimization for biodiesel production. **Internaional Journal of Sustainable e Development and Green Economics**, v.2, n.2, p.2315-4721, 2013.

KARMAKAR, A.; KARMAKAR, S.; MUHERJEE S. Properties of various plants and animals feedstock for biodiesel production. **Biorsource Technolgy**, v.101, n.19, p.7201-7210, 2010.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v.100, p.696-700,2009.

KHEMTHONG, P.; LUADTHONG, C.; NUALPAENG, W.; CHANGSUWAN, P.; TONGPREM, P.; VIRIYA-EMPIKUL, N.; FAUNGNAWAKIJ, K. Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production. **Catalys Today**, n.1, v.190, p.112-116, 2012.

KNOTHE G. Rapid monitoring of transesterification and accessing biodiesel fuel quality by near-infrared spectroscopy using a fibre optic probe. **Journal of American Oil Chemists' Society**,p.795-800, 1999.

KNOTHE, G. Analytical methods used in the production and fuel quality assesment of biodiesel. **American Society of Agricultural Engineers**, v.44, n.2, p.193-200, 2001.

KNOTHE, G.; Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v.86, p.1059-1070, 2005.

KOBERG, M.; ABU-MUCH, R.; GEDANKEN, A. Optimization of biodiesel production from soybean and wates of cooked oil: combining dielectric microwave irradiation and SrO catalyst. **Bioresource Technology**, n.102, p.1073-1078, 20112.

KULKARNI, M. G.; GOPINATH, R.; MEHER, L.C.; DALAI, A.S. Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. **Green Chemistry**, v.8, p. 1056-1062, 2006.

Referências

LEADBEATER, N. E; STENCEL, L. M. Fast, Easy Preparation of Biodiesel using microwave heating. **Energy Fuels**, n.20, p.2081-2283, 2006.

LIDSTRÖM, P.; TIERNEY, J.; WATNEY, B.; WESTMAN, J. Microwave assisted organic synthesis-a review. **Tetrahedron**, n.57, p.9225-9285, 2001.

LIN, L.; CUNSHAN, Z.; VITTAYAPADUNG, S.; XIANGQIAN, S.; MINGDONG, D. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. **Applied Energy**, v.88, n.4, p.1020-1031, 2011.

LIN, M.; AL-HOLY, M.; AL-QUADRI, H.; KANG, D-H.; CAVINATO, A. G.; HUANG, Y. Discrimination of intact and injured *Listeria monocytogenes* by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Principal Component Analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n.19, p.5769-5772, 2004.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v.32, n.6, p.1596-1608, 2009.

MADDAMS, B. How does FTIR work?. **The Internet Journal of Vibrational Spectroscopy**, v. 5, n.3, 2001. Disponível em <<http://www.ijvs.com>>. Acesso em 27 de maio. 2014.

MARQUES, E. P.; SILVA, V. D.; ALMEIDA, J. M. S.; COSTA, H. D.; CAVALCANTE, G. H. R.; MARQUES, A. L. B. Metodologia Analítica para glicerol em biodiesel. **Cadernos de Pesquisa**, v.18, n.especial, 2011.

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

MILINA, R.; MUSTAFA, Z. Gas chromatographic investigations of compositional profiles of biodiesel from different origin. **Petroleum and Coal**, v.55, n.1, p.12-19, 2013.

MOTASEMI, F.; ANI, F. N. A review on microwave-assisted production of biodiesel. **Renew Sustain Energy Review**, n.16, p.4719-4733, 2012.

Referências

NARESH, N.; MAHAMUNI; YUSUF, G. A. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Method To Monitor Soy Biodiesel and Soybean Oil in Transesterification Reactions, Petrodiesel-Biodiesel Blends, and Blend Adulteration with Soy Oil.

Energy Fuels, n.23, p.3773-3782, 2009.

NARESH, N.; MAHAMUNI; YUSUF, G. A. Optimization of the Synthesis of biodiesel via ultrasound-enhanced base-catalyzed transesterification of soybean oil using a multifrequency ultrasonic reactor. **Energy Fuels**, n.23, p.2757-2766, 2009.

NETO, B. D. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, p. 1401-1406, 2006.

NEVES, M. A. **Alternativas para valorização da casca de ovo como complemento alimentar e em implantes ósseos**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos)-Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

OCTAVIO, R. M. A. S.; MIRANDA, L. S. M. Microwave assisted organic synthesis: a history of success in brazil. **Química Nova**, n.3, v.34, p.497-506, 2011.

OLIVEIRA, D. A.; BENELLI, P.; AMANTE, E. R. Valorização de Resíduos sólidos: casca de ovos como matéria-prima no desenvolvimento de novos produtos.

Internacional Workshop Advances in Cleaner Production, 2009.

OLIVEIRA, J.S.; MONTALVAO, R.; DAHER, L.; SUAREZ, P.A. Z.; RUBIM, J.C. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. **Talanta**, n.69, p.1278-1284, 2006.

PARSON, W. W. **Modern Optical Spectroscopy**. Heidelberg: Springer, 2007. 512 p.

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

PEREIRA, L. S. A. **Transferência de calibração de misturas de pós para comprimidos intactos: um novo uso em análise farmacêutica para uma ferramenta quimiométrica conhecida**. 2003. 62f. Dissertação (Mestrado em

Referências

Química Analítica)-Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A. S. **Biodiesel: an overview. Journal of the Brazilian Chemistry Society**, v.16, p.1313-30, 2005.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel, **Revista Virtual de Química**, v.3, n.5, p. 385-405, 2011.

ROBINSON, C. **Genetic modification technology and food**. Brussels: ILSI Europe, 2001.

RODRÍGUEZ-NAVARRO, A. B.; DOMÍNGUEZ-CASCA, N.; MUÑOZ, A.; ORTEGA-HUERTAS, M. Change in the chicken eggshell cuticle with hen age and egg freshness. **Poultry Science**, n.11, v.92, p.3026-3035, 2013.

ROGGO, Y.; CHAULUS, P.; MAURER, L.; LEMA-MARTINEZ, C.; EDMOND, A.; JENT, N. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical Technologies. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 44, p.683–700, 2007.

ROHM and HAAS Company. **AMBERLITE™ BD10DRY™ Biodiesel Purification technology**: Users Guide. France: ROHM and HAAS Company, 2008.

RUPPEL, T.; HUYBRIGHS, T. **Fatty Acid Methyl Esters in B100 Biodiesel by Gas Chromatography (Modified EN 14103)**: Application. Shelton, USA: PerkinElmer, 2012.

SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica, **Química Nova**, n.4, v.25, p.660-667, 2002.

SERIO, D.M.; COZZOLINO, M.; TESSER, R.; PATRONO, P.; PINZARI, F.; BONELLI, B. Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production. **Applied Catalysis A: General**, v.320, p.1-7, 2007.

SHARMA, Y.; SINGH, B. Development of biodiesel: current scenario. **Renew Sustain Energy Review**, v.13, n.6-7, p. 1646-1651, 2009.

Referências

SHARMA, Y.C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S.N.; Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. **Fuel**, v.87, n.12, p. 2355-2373, 2008.

SHIMADA, Y.; WATANABLE, Y.; SUGIHARA, A.; TOMINAGA, Y. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing. **Journal of Molecular Catalysis**, v.17, p.133-142, 2002.

SILITONGA, A.; ATABNI, A.; MAHLIA, T.; MASJUKI, H.H.; BADRUDDIN, I.A.; MEKHILEF, S. A review on prospect of *jatropha curcas* for biodiesel in Indonesia. . **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, n.15, p. 3733-3756, 2011.

SILVERSTEIN, M. R.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1998. 490p.

SINGH, S.P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, n.1, p 200-216, 2010.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836p.

SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. Boca Raton: CRC Press, 1996. 86p.

SOARES, I.P.; REZENDE, T.F.; R.C.; CASTRO, E.V.R.; FORTE, I.C.P. Multivariate calibration by variable selection for blends of raw soybean oil/biodiesel from different sources using fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra data. **Energy Fuels**, v.22, n.3, p.2079-2083, 2008.

SOCRATES, G., **Infrared characteristic group frequencies, tables and charts**. 2ed. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1997.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renawable and Sustainable Energy Reviews**, v.4, p. 111-133, 2000.

STEINER, G. Measurements Techniques. In: GAUGLITZ G.; VO-DINH T. (Ed.) **Handbook of Spectroscopy**. Weinheim: WILEY-VCH, 2003. p.70-88.

Referências

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2004. 224p.

STUART, B; ANDO, D. J. **Modern Infrared Spectroscopy**. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd., 1996. 180p.

TAPANES, N. C.; ARANDA, D. A. G.; PEREZ, R. S.; CRUZ, Y. R. Biodiesel no BRASIL: matérias-primas e tecnologias de produção. **Acta Scientiae & Technicae**, v.1, n.1, p. 119-125, 2013.

TARIQ, M.; ALI, S.; KHALID, N. Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p.6303-6316, 2012.

TEÓFILO, R. F. **Métodos Quimiométricos em Estudos Eletroquímicos de Fénois sobre Filmes de Diamante Dopado com Boro**. Tese (Doutorado em Química Analítica)-Departamento de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

TOLSTOY, V. P.; CHERNYSHOVA, I. V.; SKRYSHEVSKY, V. A. **Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. 739p.

TSAI, W. T.; YANG, J. M.; LAI, C. W.; CHENG, Y.H.; LIN, C. C.; YEH, C.W. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. **Bioresource Technology**, n.97, p.488-493, 2006.

VARELLA, C. A. A. **Análise de componentes principais**. Programa de Pós-graduação em agronomia. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2008.

VIRIYA-EMPIKUL, N.; KRASAE, P.; PUTTASAWAT, B.; YOOSUK, B.; CHOLLACOOOP, N.; FAUNGNAWAKIJ, K. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalyst. **Bioresource Technology**, v.101, p.3765-3767, 2010.

Referências

WEN, L.; WANG, Y.; LU, D.; HU, S.; HAN, H. Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil. **Fuel**, v.89, p.2267-2271, 2010.

WISE, B. M.; GALLAGHER, N. B.; BRO, R.; SHAVER, J. M.; WILLEM, W.; KOCH, R. S. PLS_Toolbox Version 4.0 for use with MATLAB™. Eigenvector Research, Inc., Wenatchee, USA. 2006. p.426.

WORKMAN, Jr., J.; WEIER, L. **Practical guide to interpretive Near-Infrared spectroscopy**. Boca Raton: CRC Press LLC, 2007. 32p.

YUAN, H.; YANG, B. L.; ZHU, G. L. Synthesis of Biodiesel Using Microwave Absorption Catalysts. **Energy Fuels**, n.23, p.548-552, 2009.

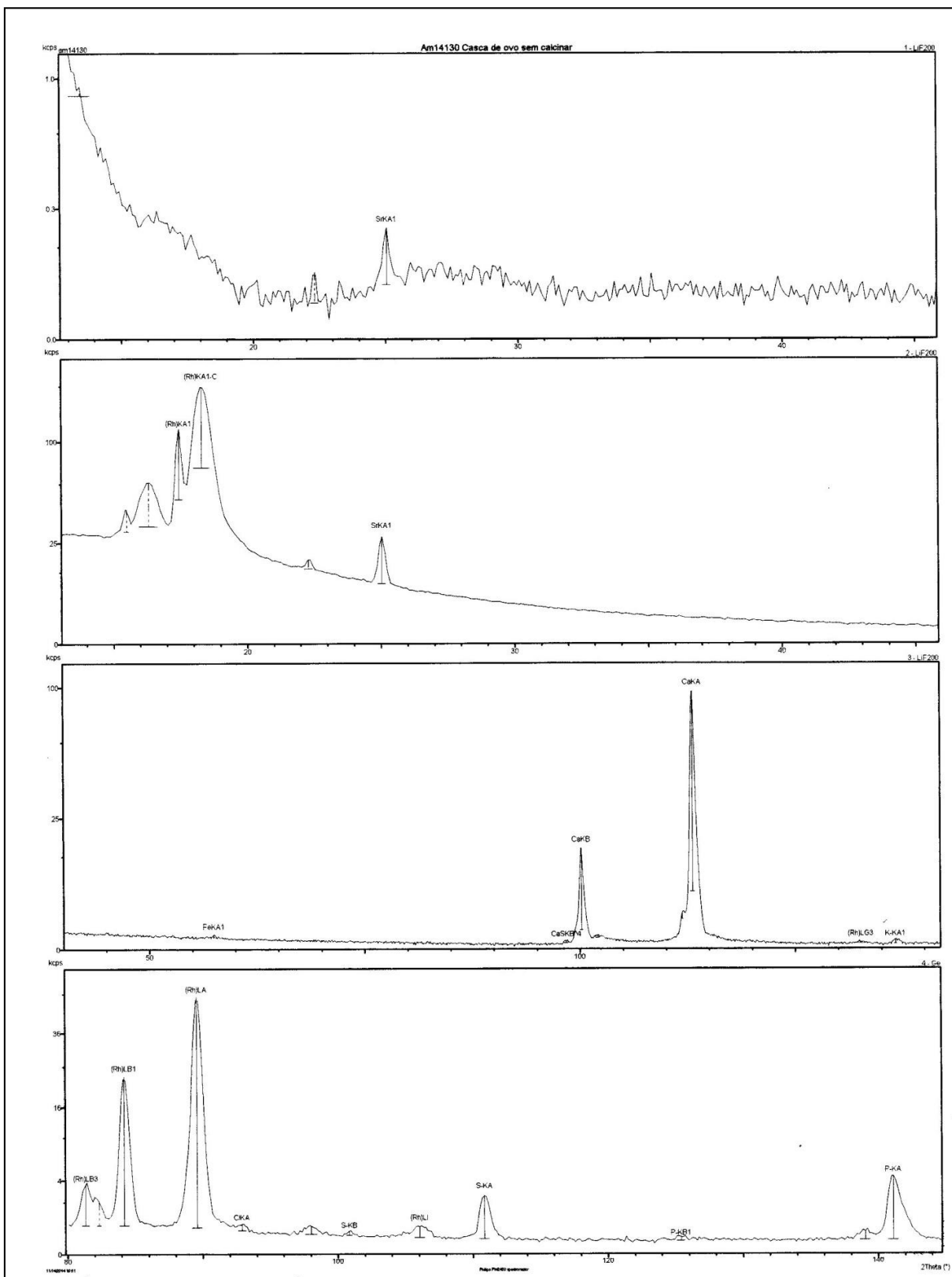
YUSUF, N. N.A .N.; KAMARUDIN, S. K.; YAAKUB, Z. Overview on the current trends in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v.52, n.7, p. 2741-2751, 2011.

ZAGONEL, G.F.; ZAMORA, P.P.; RAMOS, L.P. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. **Talanta**, n.63, p.1021-1025, 2004.

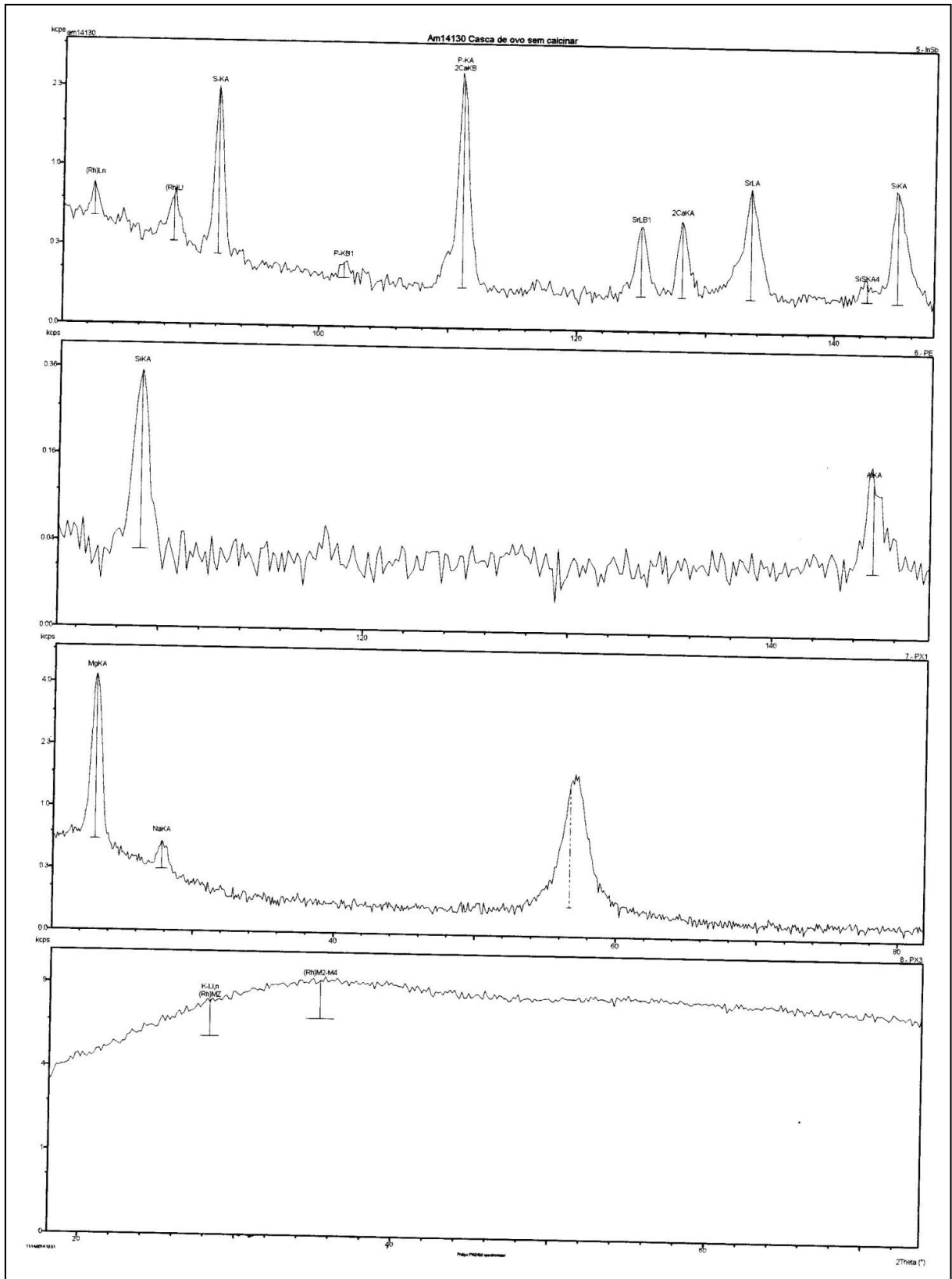
ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; McLEAN, D.D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil;1. Process design and technological assesment. **Bioresource Technology**, v.89, p.1-16, 2000.

ZHANG, W. Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p.6048-6058, 2012.

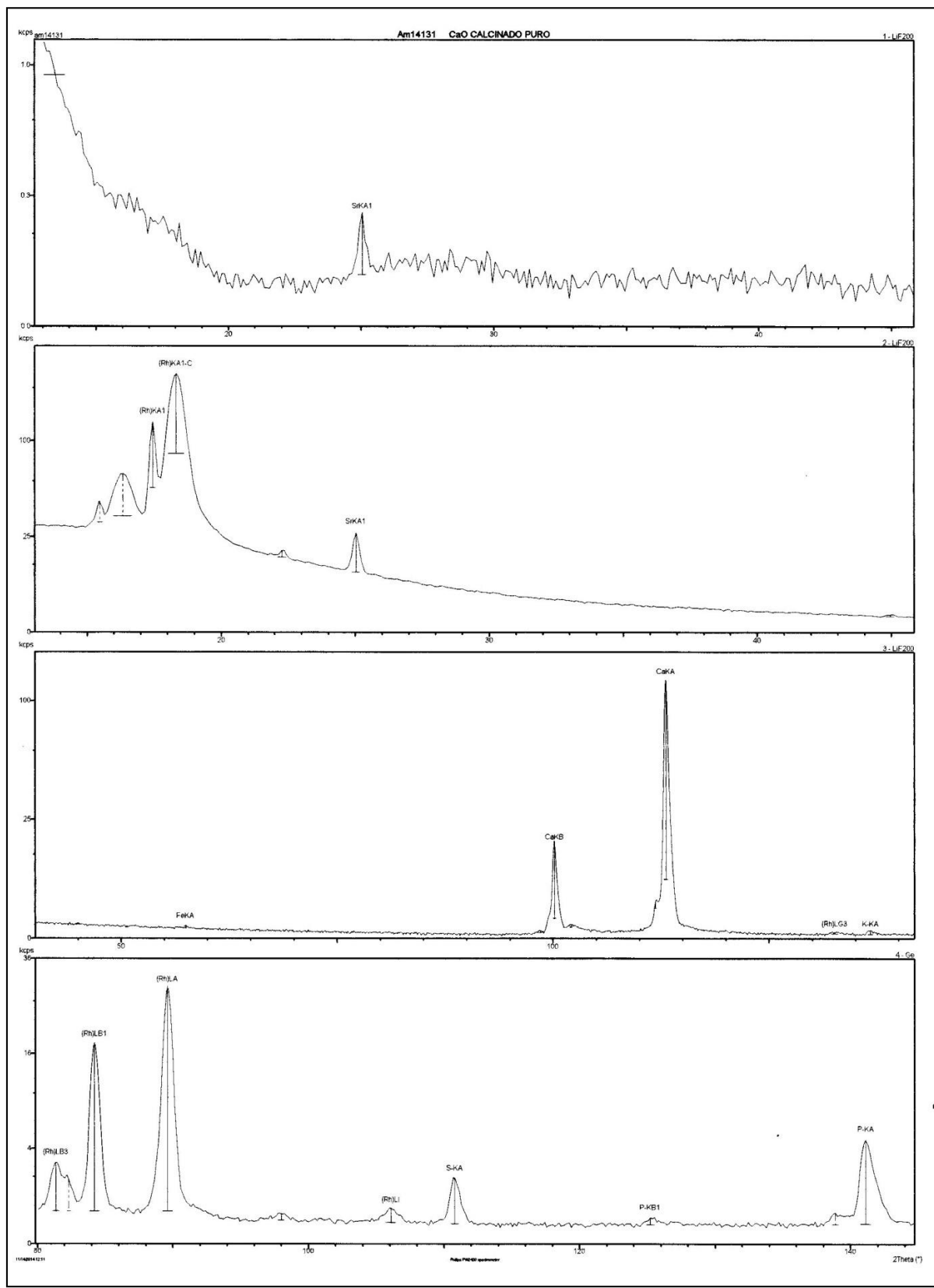
Anexo 1 - Análise de Fluorescência do catalisador puro antes da calcinação.



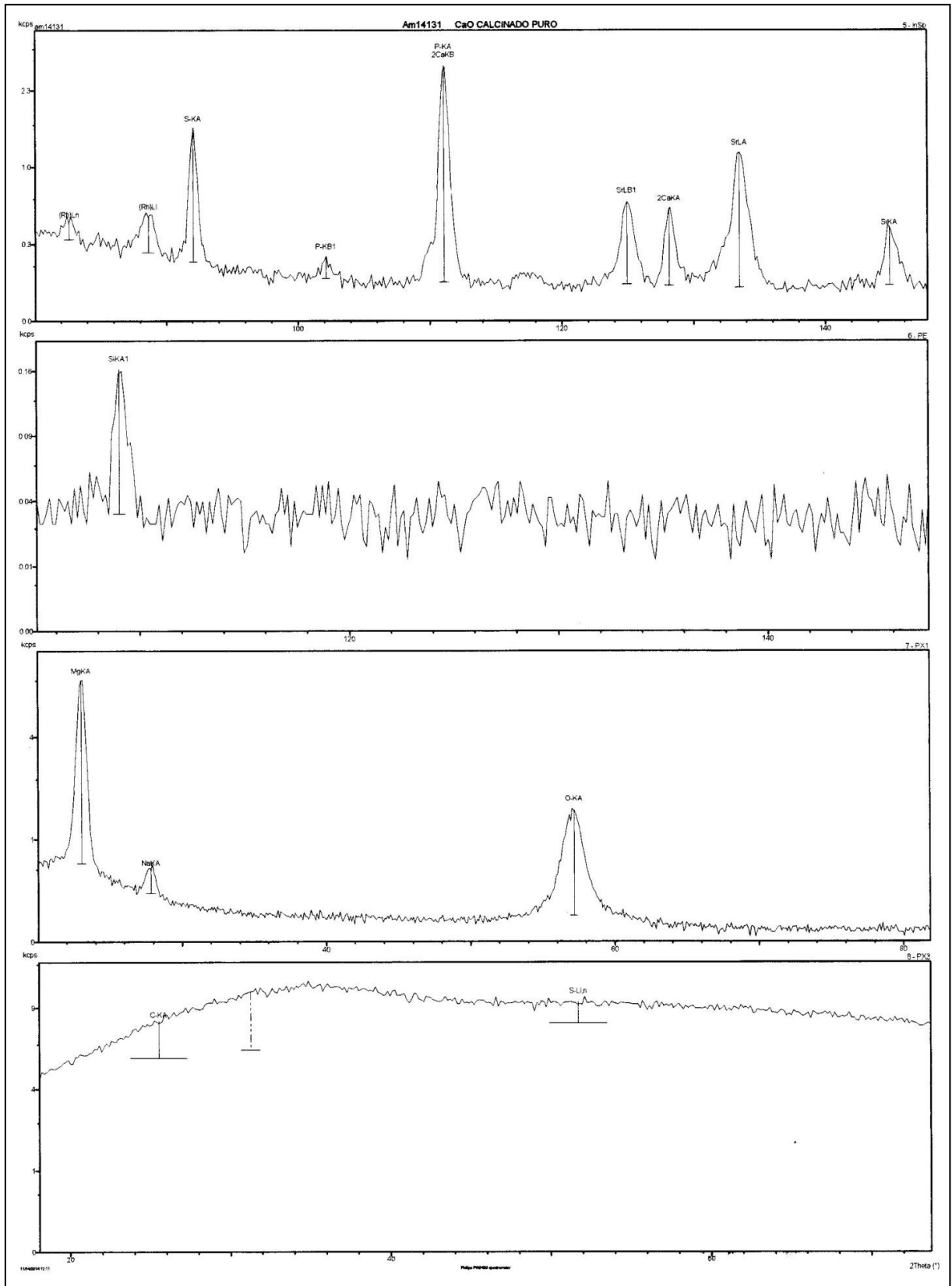
Anexo 1



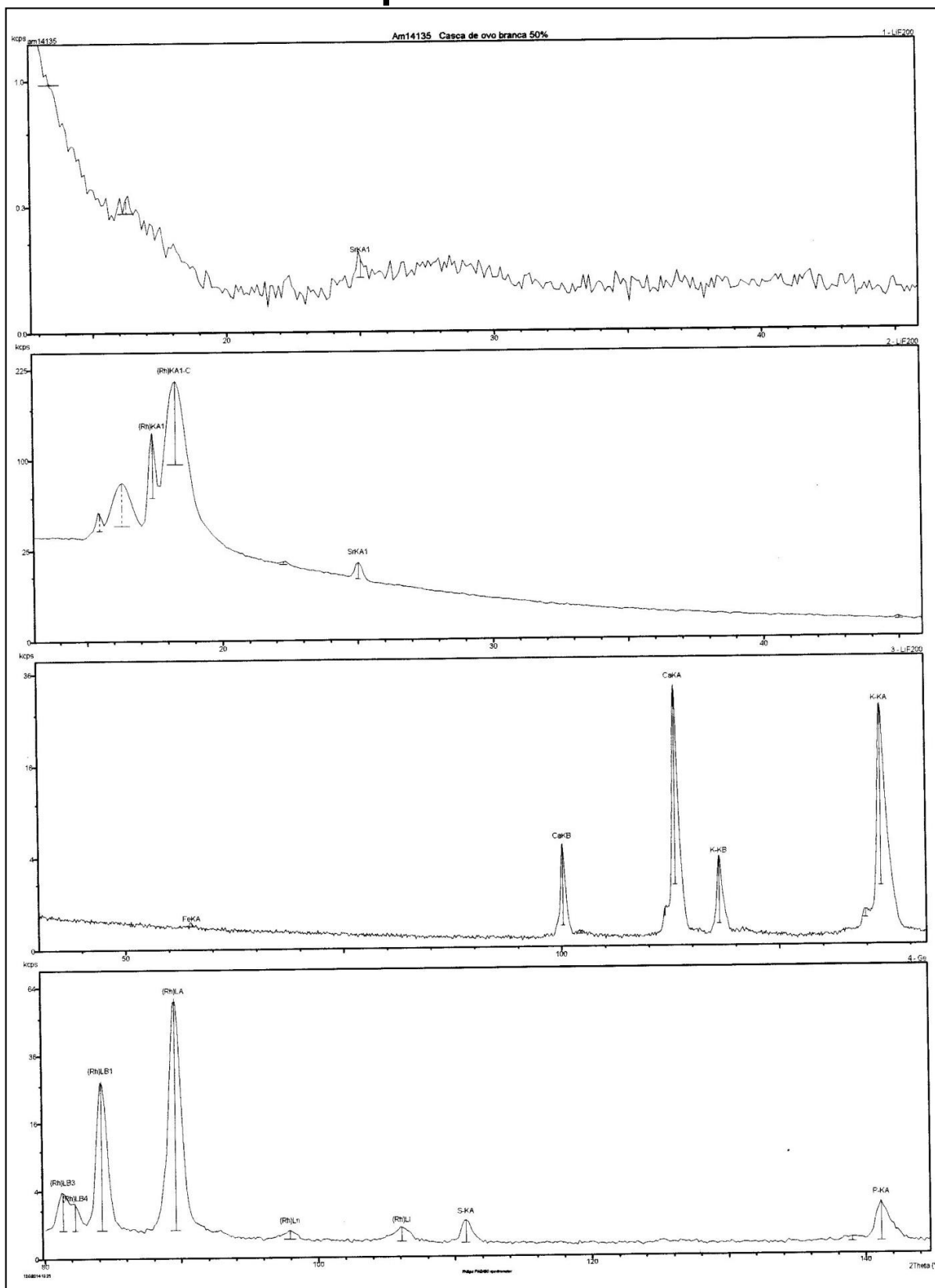
Anexo 2 - Análise de Fluorescência do catalisador puro após da calcinação.



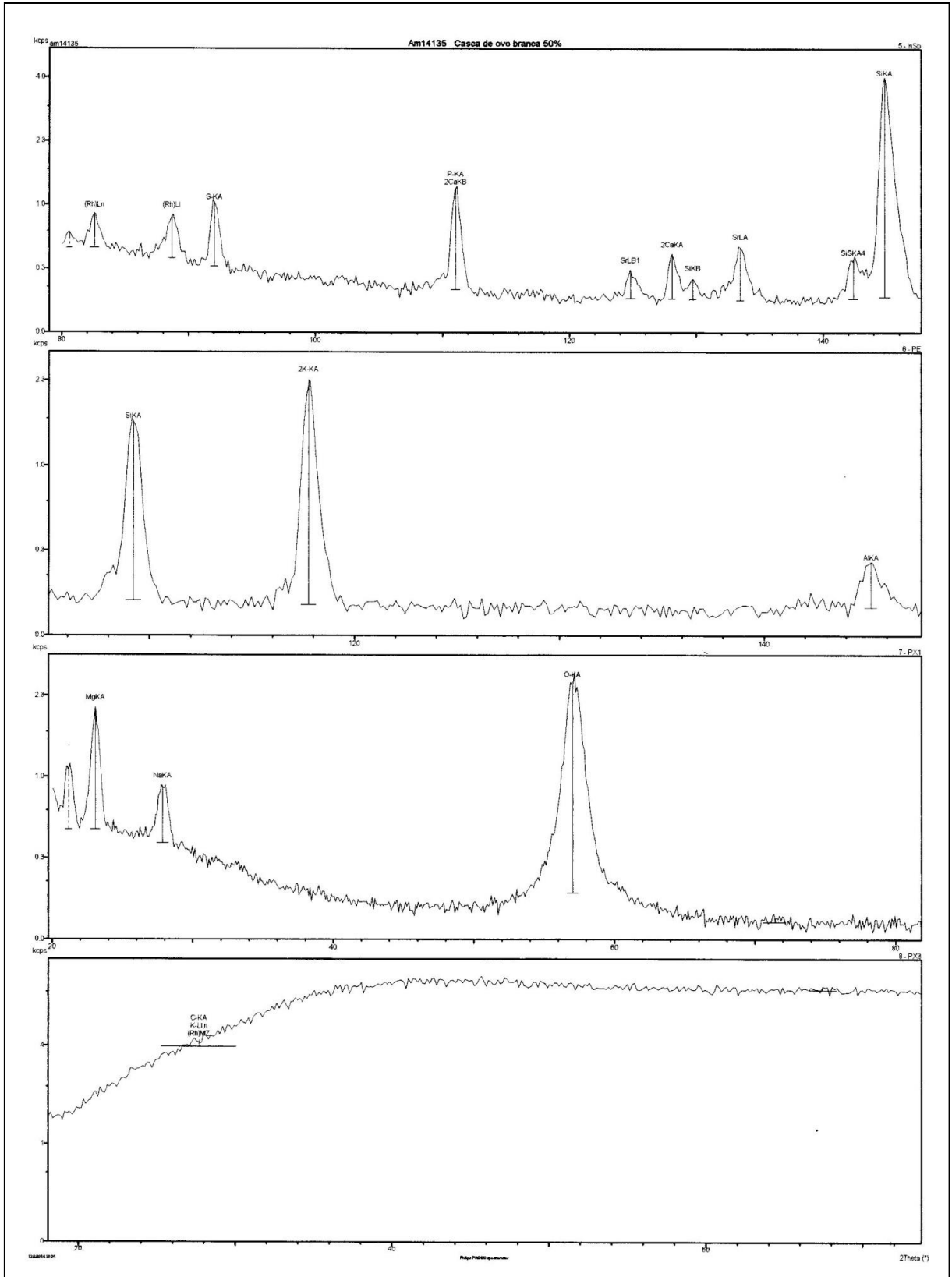
Anexo 2



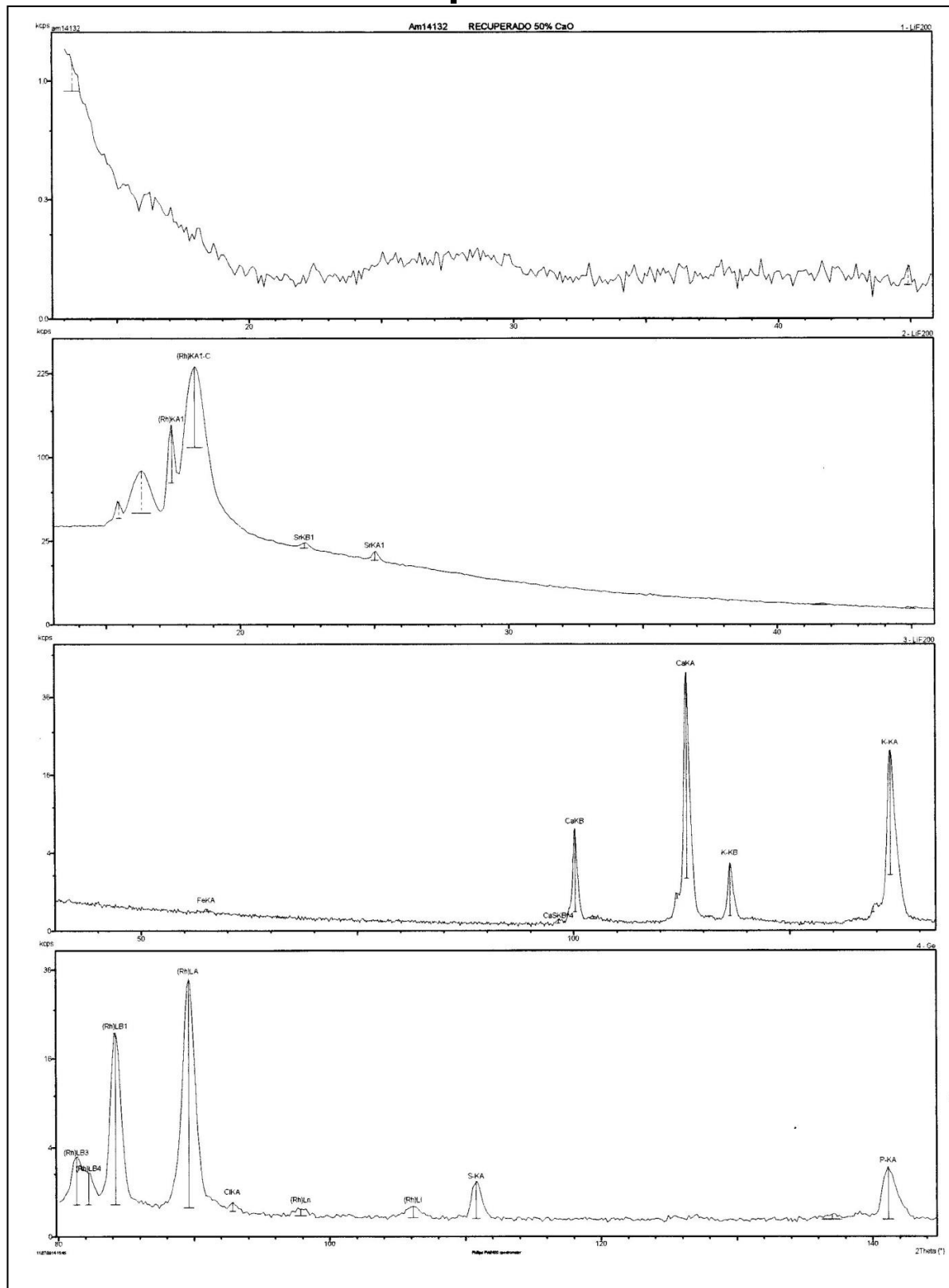
Anexo 3 - Análise de Fluorescência do catalisador dopado com 50% de KOH.



Anexo 3



Anexo 4 - Análise de Fluorescência do catalisador dopado com 50% de KOH recuperado.



Anexo 4

