

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Fabiana Pereira De Sousa

**Produção De Biodiesel: Desenvolvimento de Metodologias Alternativas
De Quantificação e Síntese de Catalisadores a Base de Óxido de Zinco.**

Belo Horizonte
2011

UFMG-ICEx/DQ. 867^a

D. 499^a

Fabiana Pereira De Sousa

**Produção de biodiesel: Desenvolvimento de metodologias alternativas
de quantificação e síntese de catalisadores a base de óxido de zinco.**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química – Físico- Química.

**Belo Horizonte
2011**

Sousa, Fabiana Pereira de

Produção de biodiesel: desenvolvimento de metodologias alternativas de quantificação e síntese de catalisadores a base de óxido de zinco / Fabiana Pereira de Sousa. 2011.

xi, 104 f. : il.

Orientadora: Vânia Márcia Duarte Pasa.

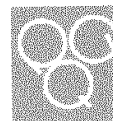
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Biodiesel - Teses 3. Análise térmica - Teses 4. Catalisadores - Teses 5. Viscosidade - Teses I. Pasa, Vânia Márcia Duarte, Orientadora II. Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zems.qui.ufmg.br



**"Produção de Biodiesel: Desenvolvimento de Metodologias Alternativas de
Quantificação e Síntese de Catalisadores a Base de Óxido de Zinco"**

Fabiana Pereira de Sousa

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Vânia Márcia Duarte Pasa - Orientadora
UFMG


Prof. Maria Helena Caño de Andrade
UFMG


Prof. José Dias de Souza Filho
UFMG

Belo Horizonte, 05 de agosto de 2011.

Agradecimentos

Aos meus pais pelo apoio incondicional e por sempre me incentivar com os estudos, ao meu irmão pelas piadinhas, sem graça, diga-se de passagem.

Às minhas grandes amigas Aline, por compartilhar momentos de alegrias e de desespero e por me dar sempre um bom motivo para uma boa gargalhada, a Geisa, por seus conselhos maternos proporcionando sempre um grande conforto, a Lígia, pelos momentos de cumplicidade.

Ao Salomão, pelos momentos de dança nos corredores do DQ, de química e de cumplicidade, ao meu amigo Leonardo pelos momentos de alegria, aos meus amigos da PB e Ata-me pelos momentos de descontração.

Ao Diego, por ter estado comigo nesse último semestre me dando apoio, carinho e muito amor.

À minha orientadora Vânia Pasa, pela orientação e por sempre me motivar nos momentos difíceis. Acredito que eu tenha muito a aprender com esta grande mulher, que sempre “mete os peito” e segue adiante não deixando dos “pratos caírem”.

À equipe LEC, por sempre me ajudarem com muita boa vontade, em especial Eder, Cássio, Daniela e Raquelzinha que sempre me ajudaram com muito carinho, a Rosângela pelas conversas, a equipe de gestão (Carol, Marcelo e Raquel) por sempre viabilizar as transações burocráticas.

Milene pelas ajudas técnicas e principalmente pela amizade.

Aos professores Wagner Mussel, Paulo Brandão e José Domingos pela inestimável contribuição ao trabalho com disposição e competência.

Ao professor Peixe, pela enorme contribuição neste trabalho, em um momento decisivo para a quantificação de biodiesel usando a RMN.

À professora Irene, pela realização das Análises Térmicas, sempre com muita gentileza.

À professora Isabel pelas conversas e pelo apoio

À Carol, ao Gustavo e à Silvinha por botarem a “mão na massa” me ajudando com os experimentos sempre com muito carinho e dedicação.

Agradeço a Deus pelas pernas que me fizeram chegar até aqui, pelos olhos que me fazem enxergar adiante e por ter colocado pessoas tão especiais no meu caminho.

Enfim, agradeço a todos que de alguma maneira contribuíram para que eu chegasse até aqui.

Muito obrigada!

Resumo

Os catalisadores mais utilizados para a síntese de biodiesel são os homogêneos alcalinos, devido a maior velocidade que conferem à reação e maiores rendimentos, não exigindo elevadas pressões, temperaturas e razões molares álcool:óleo. Contudo este tipo de catálise exige etapas de lavagem para a purificação do biodiesel a fim de retirar os resíduos de catalisador. Esta lavagem, em escala industrial, gera uma grande quantidade de efluente que precisa ser tratado antes de ser descartado, deixando assim o processo oneroso. Neste contexto, a catálise heterogênea tem ganhado grande destaque para a síntese de biodiesel. No presente trabalho, foram sintetizados, caracterizados e testados catalisadores a base de ZnO para síntese de biodiesel. Dentre os catalisadores testados, o Ba/ZnO comercial foi o que apresentou melhor eficiência, com conversões acima de 96%, a razão molar óleo: álcool 1:12, por 2 horas, sob refluxo e agitação magnética. Paralelamente, foram desenvolvidas técnicas analíticas para a quantificação de ésteres alquílicos, sendo que a viscosimetria mereceu destaque por ter se mostrado eficiente, com erros da ordem de 3% em relação a CG, e por se tratar de uma metodologia barata e portátil.

Palavras chave: Biodiesel, Catálise Heterogênea, Catalisadores, Viscosimetria, termogravimetria

Abstract

The most commonly used catalysts for the synthesis of biodiesel are the homogeneous alkaline catalysts, due to faster reaction and which give higher yields, not requiring high pressures, temperatures and molar ratios alcohol: oil. However this type of catalysis requires washing steps for the purification of biodiesel in order to remove residual catalyst. This wash on an industrial scale, it generates a large amount of effluent that must be treated before being discarded, leaving the costly process. In this context, heterogeneous catalysis has gained great prominence for the synthesis of biodiesel. In this study, were synthesized, characterized and tested ZnO based catalysts for synthesis of biodiesel. Among the catalysts tested, the Ba / commercial ZnO showed the best efficiency, with conversions above 96%, the molar ratio of oil: ethanol 1:12, for 2 hours under reflux and magnetic stirring. In parallel, form developed analytical techniques for the quantification of alkyl esters, and the viscometry was highlighted because it was efficient, with errors of around 3% compared to CG, and because it is an inexpensive and portable method.

Keywords: Biodiesel, Heterogeneous Catalysis, Catalysts, viscometry, thermogravimetry

Lista de Abreviaturas

ANP	Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e B combustíveis
DTG	Derivada da curva de perda de massa em função da temperatura
FID	Detector de ionização de chama
FM	Fase Móvel
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GC	Cromatografia a Gás
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Performance
NIR	Espectroscopia de Infravermelho Próximo
RMN ¹ H	Espectroscopia de Ressonância Magnética de Hidrogênio
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica
VA	Análise Viscosimétrica
TMS	Tetrametilsilano

Estruturação da Dissertação

Esta dissertação constará de seis capítulos, sendo o capítulo 1 uma introdução apresentando a relevância do estudo, conceitos fundamentais para que o leitor acompanhe o trabalho realizado, bem como os objetivos da dissertação. No capítulo 2 serão apresentadas as condições experimentais usadas para o desenvolvimento do trabalho experimental. No capítulo 3 serão apresentados os resultados referentes ao desenvolvimento de metodologias alternativas para a quantificação de ésteres alquílicos nas reações de transesterificação. No capítulo 4 serão apresentados os resultados das sínteses dos catalisadores a base do óxido de zinco, com a caracterização dos mesmos, além dos resultados dos testes de eficiência dos catalisadores heterogêneos utilizados nas reações de transesterificação. O capítulo 5 apresenta as conclusões gerais da dissertação e sugestões de trabalhos futuros. Por fim, tem-se o capítulo 6 com as referências bibliográficas utilizadas na dissertação.

Sumário

1- Introdução	1
1.1- Histórico	1
1.2- Relevância Ambiental, Social e Econômica do Biodiesel	4
1.3- Matérias-primas	7
1.4- Processo de produção.....	11
1.5- Biodiesel - Aspectos Químicos	13
1.5.1 - Catalisadores.....	18
1.5.1.1 – Catalise homogênea.....	18
1.5.1.2- Catálise Heterogênea	20
1.6- Uso da Catálise Heterogênea para a Síntese de Ésteres Alquílicos	24
1.7- Materiais Nano-estruturados	27
1.8- Metodologias de Avaliação de Teor de Ésteres Alquílicos nos Produtos das Reações de Transesterificação.....	30
1.9- Objetivos.....	34
2- Parte Experimental	36
2.1- Procedimentos para Uso da Termogravimetria e Viscosimetria como Metodologias Alternativas para Avaliação do Teor de Ésteres Alquílicos	36
2.1.1- Materiais.....	37
2.1.1.a- Amostras para construção das curvas analíticas	37

2.1.1.b- Amostras para Testes das Curvas Analíticas.....	38
2.1.2- Análise por Cromatografia a Gás (CG)	39
2.1.3- Análise por termografimetria (TA)	40
2.1.4- Estudo da Análise Viscosimétrica (VA)	40
2.1.5- Quantificação de Ésteres Metílicos por RMN de ¹ H	40
2.2- Procedimentos Experimentais para Síntese e Caracterização dos Catalisadores a Base de ZnO	41
2.2.1- Preparo do Catalisador Ba/ZnO Comercial	42
2.2.2- Preparo do catalisador Ba/ZnO Nanoestruturado	43
2.2.2.1- Obtenção dos Nanofios de Zinco	44
2.2.2.2- Oxidação dos Nanofios de Zinco	46
2.2.2.3- Processo de Síntese do Catalisador Ba/ZnO Nanoestruturado	
2.3- Reações de Transesterificação para síntese de Biodiesel via Catálise Heterogênea	47
2.4- Técnicas de Caracterização dos Catalisadores	49
2.4.1- Análise Termogravimétrica (TG).....	49
2.4.2- Difração de Raios X	49
2.4.3- Microscopia Eletrônica de Varredura	51
2.4.4-Fluorescência de Raios X.....	52
3- Uso da Termogravimetria e Viscosimetria como metodologias Alternativas para Avaliação do teor de Ésteres Alquílicos.....	54

3.1- Resultados e Discussão	54
3.1.1- Resultados Cromatográficos.....	55
3.1.2- Resultados Termogravimétricos	56
3.1.3- Resultados obtidos por Viscosimetria.....	61
3.2- Conclusões	64
4- Caracterização dos Catalisadores ZnO comercial, ZnO nano, Ba/ZnO comercial e Ba/ZnO nano, Avaliação do Catalisador Ba/ZnO comercial Usando o Óleo de Macaúba como Matéria-prima e Testes Comparativos entre os catalisadores ZnO comercial, ZnO nano, Ba/ZnO comercial e Ba/ZnO nano	66
4.1- Caracterização dos catalisadores	66
4.1.1- Óxido de Zinco Comercial.....	66
4.1.2- Óxido de Zinco Obtido Através da Oxidação dos Nanofios de Zinco Metálico	69
4.1.2.1- Caracterização dos Nanofios de Zinco	70
4.1.2.2- Caracterização do Óxido de Zinco Obtido Através da Oxidação dos Nanofios de Zinco Metálico.....	73
4.1.3- Catalisador Ba/ZnO Comercial.....	76
4.1.4- Catalisador Ba/ZnO Nanoestruturado.....	80
4.2- Reações de Transesterificação do Óleo de Macaúba com Metanol Usando o Catalisador Ba/ZnO comercial	83

4.3- Testes Comparativos para Averiguar a Eficiência dos Catalisadores ZnO comercial, ZnO nano, Ba/ZnO comercial, Ba/ZnO nano	90
4.4- Conclusões	93
5- Conclusões Gerais	96
6- Referências Bibliográficas	98

1- Introdução

1.1- Histórico

Desde os primórdios da humanidade, os recursos energéticos têm sido fundamental para o desenvolvimento humano. O primeiro grande recurso, ainda no tempo das cavernas, foi à queima da madeira, conhecida como a “Era da Lenha”.

Com o passar do tempo, a população foi aumentando e suas necessidades foram ficando cada vez maiores, dessa forma, a descoberta das fontes energéticas de origem mineral constituiu um marco na história conhecida como a “Era do Carvão” que perdurou por muitos séculos.

Em meados do século XVIII, as pessoas começaram a se organizar para produzir em larga escala, tal acontecimento foi historicamente nomeado como “Revolução Industrial”. A partir daquele momento, a demanda por energia aumentou de maneira ímpar. Justamente nesta época, surge uma fonte energética extremamente promissora: o petróleo.

Rapidamente, o petróleo, que chegou a ser chamado de “ouro negro”, tornou-se a principal fonte energética mundial, constituindo, assim, a “Era do Petróleo”. Contudo, o petróleo é uma fonte energética não renovável.

Em 1973, surge a primeira grande crise do petróleo, que culminou numa grande preocupação mundial, a partir daquele momento, o mundo passou a concentrar esforços para superar a grande crise. Estes esforços consistiram, basicamente, em racionar energia e procurar por fontes energéticas alternativas.

Naquele momento, o Brasil saiu à frente propondo um biocombustível advindo de biomassa capaz de substituir a gasolina, o etanol hidratado. O programa foi batizado de "PROALCOOL". A motivação inicial para o uso do álcool como combustível foi à crise do mercado internacional do açúcar, o que direcionou boa parte da produção da cana-de-açúcar para a fabricação de álcool combustível.

O PROALCOOL teve, inicialmente, um grande incentivo do governo brasileiro, que ofereceu subsídios às usinas de álcool e açúcar. As grandes montadoras instaladas no Brasil começaram, então, a produzir carros com dois tipos de motores: à álcool e a gasolina. O primeiro carro com a versão de motor a álcool foi o Fiat 147, lançado em 1978. Os brasileiros reagiram bem à mudança, de tal forma que, em meados da década de 80 mais de 90% dos carros vendidos eram movidos a álcool (Holanda, A. 2004). Os baixos preços pagos aos produtores de álcool, associados à queda no preço do barril de petróleo a partir de 1986, levaram o grande insucesso do programa (<http://www.biodieselbr.com/proalcool/proalcool.htm>, acessado em 29 de maio de 2010). Contudo, entre muitos erros e acertos, o PROALCOOL, apresentou um saldo positivo ao demonstrar a potencialidade brasileira em relação aos recursos advindos de biomassa. Porém, infelizmente, o álcool destinava-se apenas a veículos leves (Parente, J.E.S: 2004). Atualmente, o álcool pode ser usado em ônibus, quando aditivado, impactando positivamente o transporte urbano.

Por outro lado, boa parte do transporte rodoviário é basicamente movido a diesel, combustível derivado da destilação do petróleo, por isto, é de suma importância que se estude alternativas para a substituição deste combustível. Desde os primórdios da criação do motor diesel, já se sabia que ele funcionaria usando óleos vegetais brutos (Knothe, G.; Krähl, J.; Gerpen, J.V.; Ramos, L.P. : 2007), todavia esses óleos traziam também uma série de malefícios para o motor, em consequência de sua alta viscosidade.

No final da década de 70, inúmeros congressos científicos e tecnológicos aconteceram com o intuito de oferecer novas alternativas energéticas que fossem capazes de substituir as fontes de energia advindas da destilação do petróleo, sendo que a principal delas ocorreu em 1978, em Fortaleza, onde se reuniram autoridades nacionais e internacionais de pesquisas ligadas ao uso da biomassa como fonte energética, entre eles, o premio Nobel de química, Melvin Calvin.

Em meio às inúmeras alternativas de combustíveis para movimentar um motor a diesel apresentadas, a mais interessante foi o biodiesel. De maneira análoga ao PROALCOOL, o governo federal lançou o programa PRODIESEL em 30 de outubro de 1980 no Centro de Convenções de Fortaleza.

Em 1980, surge a primeira patente mundial PI 8007957 pela invenção do biodiesel o do querosene de aviação, esta patente foi requerida ao INPI pelo professor José Expedito Sá Parente, e acabou entrando em domínio público pelo tempo e desuso (Parente, J. E. S.:2004). O fim da produção experimental do óleo diesel vegetal se deu, dentre muitos fatores, pela queda do preço do petróleo e o desinteresse da Petrobrás (Parente, J. E. S.:2004).

Mais de duas décadas depois, o governo federal instituiu o ecodiesel. O ecodiesel consiste em uma mistura de diesel mineral e biodiesel (Parente, J. E.S.:2004). Entre 2005 e 2007 o governo autorizou a mistura de 2% de biodiesel no diesel convencional, em 2008 tornou-se obrigatória em todo o país a mistura B2, onde se tem 98% de diesel mineral e 2% de biodiesel. Atualmente, o percentual de biodiesel a mistura cresceu para 5%, que é o percentual atual. Com esta medida o Brasil passou a ser um dos maiores produtores mundiais de biodiesel, estimulando a instalação de diversas usinas produtoras deste combustível e capacitando vários laboratórios nacionais para sua certificação.

1.2- Relevância Social, Ambiental e Econômica do Biodiesel

Um dos fatores determinantes que medem o poder e a influência de uma nação são seus recursos energéticos. O Brasil possui uma alta capacidade agrícola, o que viabiliza a produção de combustíveis advindos de biomassa, tal como o biodiesel. Além do fator político-econômico, o uso de combustíveis produzidos a partir de óleos vegetais causa uma redução considerável dos gases emitidos pelos motores do ciclo diesel (Knothe, G.; Krähl, J.; Gerpen, J.V.; Ramos, L.P. : 2007).

Sabe-se, também, que a queima dos derivados de petróleo é uma das principais responsáveis pela poluição do ar nas grandes cidades. Para tentar minimizar os efeitos nocivos da combustão desses combustíveis, muitos países vêm adotando os combustíveis ditos “limpos”, ou misturas de biocombustíveis com seu análogo de origem fóssil. Na União Européia, U. E, por exemplo, a legislação ambiental estabeleceu em 2005 que pelo menos 2% de todo combustível consumido deveria ser provenientes de fontes renováveis, e que em 2010 este percentual aumentasse para 5%.

O Brasil é considerado um grande pioneiro na produção e utilização de biocombustíveis, sendo assim, um forte destaque no cenário mundial. Já em 2001, 35,9% de toda energia utilizada no país era renovável, enquanto que no mundo esse valor era de 13,5%. Nos Estados Unidos apenas 4,3% de toda energia fornecida era de origem renovável (Holanda, A.: 2004).

O Biodiesel, assim como o etanol proveniente da cana-de-açúcar, possibilita que se estabeleça um ciclo fechado de carbono no qual boa parte do CO₂ produzido pela queima do combustível é absorvido pela planta através do processo de fotossíntese, conforme mostrado na figura 1.1. Este ciclo fechado contribui para a redução do efeito estufa, evitando as mudanças climáticas, tão danosas ao nosso planeta.



Figura 1.1: Ciclo do carbono (Figura adaptada: <http://plantabio.com.br/wp/?p=31>, acessado em 20 de junho de 2011).

Para se ter uma idéia da importância desta contribuição ressalta-se que o uso do Biodiesel pode reduzir em até 78% as emissões líquidas de CO₂. Além disso, o biodiesel é completamente livre do enxofre, um dos grandes responsáveis pela chuva ácida, e reduz significativamente a emissão de outros poluentes, conforme mostrado na tabela 1.1.

Tabela 1.1: Redução das emissões do Biodiesel comparadas às do Diesel mineral.

Redução das Emissões do Biodiesel comparadas às do Diesel Mineral

Tipo de Emissão	B100	B20
Total de hidrocarbonetos não queimados	-67%	-20%
Monóxido de carbono	-48%	-12%
Resíduos Sólidos	-47%	-12%
Enxofre	-100%	-20%
Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos	-80%	-13%
HAP Nitrogenados	-90%	-50%
Óxidos de Nitrogênio	+/-10%	+/-10%
Gases do Efeito Estufa	-78 a -100%	-20%

Fonte: NBB – National Biodiesel Board, www.biodiesel.org

A produção mundial de biodiesel encontra-se centralizada em usinas de grande escala, entretanto, existe um grande interesse em se pulverizar a produção para pequenos produtores, especialmente os produtores ligados à agricultura familiar. No Brasil, um dos maiores produtores de biodiesel (aproximadamente 2,4 bilhões de litros em 2010) (<http://www.anp.gov.br/>, acessado em 10 de junho de 2010) há um programa governamental denominado Selo Combustível Social, em que foram implementados um conjunto de medidas para estimular o uso de oleaginosas provenientes da agricultura familiar. Este programa visa estimular a geração de emprego e renda no campo, com a descentralização da produção de oleaginosas, podendo inclusive estimular o processamento de extração do óleo e a produção

de biodiesel em usinas de pequena escala próximas à produção das oleaginosas, minimizando assim custos com transporte.

1.3- *Matérias-primas*

As matérias-primas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais, gordura animal e óleos e gorduras residuais. Estes óleos e gorduras são compostos basicamente de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos.

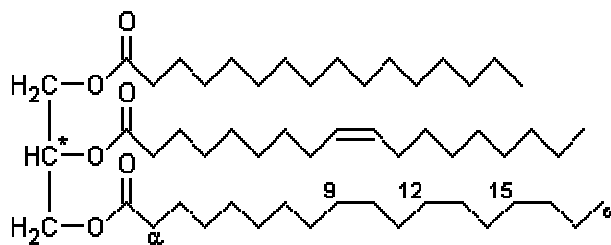


Figura 1.2: Exemplo de um triglicerídeo composto pelos seguintes ácidos graxos (de cima para baixo): palmítico, oléico e alfa-linolênico (<http://pt.wikipedia.org/wiki/Triacilglicerol>, acessado em 21 de julho de 2011).

Entre as gorduras animais, o grande destaque é o sebo bovino, seguido dos óleos de peixe, óleo de mocotó e banha de porco. Os óleos residuais resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-primas para a produção de biodiesel, contudo é necessário um estudo elaborado que garanta a logística de coleta destes óleos.

Entre os óleos vegetais, destaca-se a soja. Isso, principalmente, pelo fato de já haver uma infraestrutura agrícola muito bem estabelecida para esta leguminosa, cerca de 90% de toda produção de óleo do Brasil provém dessa oleaginosa (Holanda, A.:2004). Porém, existem várias outras possibilidades, dentre elas, as de grande potencial são: baga de mamona, polpa do dendê, semente de girassol, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, semente de maracujá, semente de linhaça, semente de tomate e de nabo forrageiro (Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: 2009), polpa e amêndoa de macaúba, dentre outros.

A macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma oleaginosa que merece uma atenção especial. Trata-se de uma palmeira encontrada de forma dispersa nas regiões nordeste e sudeste do Brasil, porém com maior concentração nos estados de Goiás de Minas Gerais. É uma promissora fonte de óleo para a indústria de alimentos, cosmética e de combustíveis, resistente a pragas e a variações climáticas, sendo mais comum em regiões de cerrado (<http://www.sna.agr.br/artigos/682/ALAV682-macauba.pdf>, acessado em 21 de julho de 2011).

Um aspecto de grande relevância ao uso da macaúba para a produção de biodiesel é seu alto potencial econômico de aproveitamento, isto porque, além do óleo, as partes fibrosas podem ser usadas para a produção de ração animal e a casca da amêndoa pode se tornar um carvão de excelente qualidade (Andrade, M.H.C.: 2006).

A capacidade de produção de uma macaubeira é muito boa, girando em torno de 4 mil a 6 mil kg/há de óleo, sendo comparável à produtividade do dendê que é de 6 mil kg/há de óleo. Vale ressaltar que, diferente do dendê, as plantações atuais de macaúba são

nativas. Seus frutos começam a aparecer entre quatro e seis anos, sendo produtiva por cerca de 25 anos. Assim, a expectativa é de que, quando o a cultivo de macaúba estiver bem estabelecido, a produtividade da macaúba supere a do dendê (<http://www.sna.agr.br/artigos/682/ALAV682-macauba.pdf>, acessado em 21 de julho de 2011).

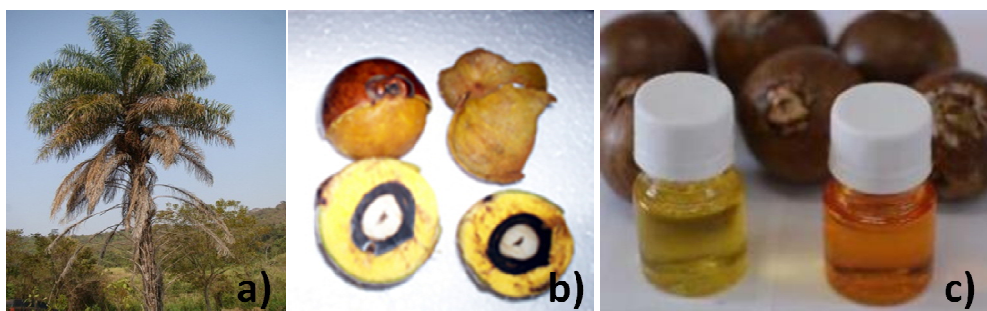


Figura 1.3: (a) Macaubeira, (b) Fruto ou coco, (c) Óleo da amêndoa e da polpa do fruto da macaúba.

A composição média dos óleos de macaúba e de soja é descrito na literatura e está apresentado na tabela 1.2 que se segue.

Tabela 1.2: composição média dos óleos de macaúba e soja.

Triglicerídeo	(%) Óleo de macaúba (Pimenta, T. V.: 2010)	(%) Óleo de soja (Vieira, F. C. V.:2005)
C14:0 (mirístico)	0,03	0,1
C16:0 (palmítico)	16,51	10,5

C16:1 (palmitoleico)	2,92	-
<hr/>		
C16:1 trans	0,05	-
<hr/>		
C17:0 (margárico)	0,05	-
<hr/>		
C17:1 (heptadecenoico)	0,08	-
<hr/>		
C18:0 (esteárico)	2,89	3,2
<hr/>		
C18:1 (oleico)	64,41	22,3
<hr/>		
C:18:1 posicional	3,25	-
<hr/>		
C18:2 (linoléico)	8,82	54,5
<hr/>		
C18:3 (linolênico)	0,81	8,3
<hr/>		
C20:0 (araquídico)	0,16	-
<hr/>		
C22:1 (erucico)	0,03	-
<hr/>		

1.4- Processo de produção

O processo industrial de produção do biodiesel por transesterificação envolve várias etapas, conforme mostra o diagrama da figura 1.3.

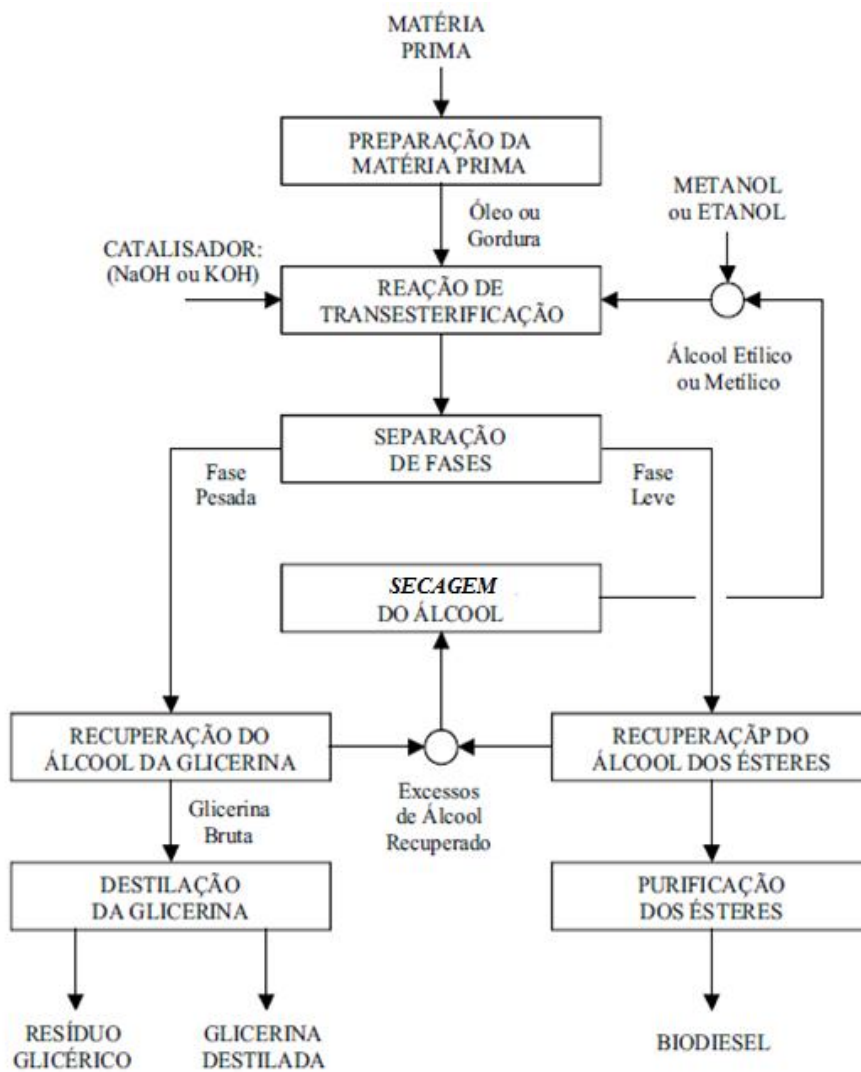


Figura 1.4: Etapas do preparo industrial de Biodiesel (figura adaptada retirada de Parente, J. E. S.: 2003).

De uma maneira mais geral, temos basicamente nove etapas no preparo do biodiesel em escala industrial:

Preparo da matéria-prima: A matéria prima deve ser pouco ácida e praticamente isenta de água. Assim, muitas vezes, é necessária uma lavagem com uma base, como o hidróxido de sódio, para a neutralização do meio e uma posterior secagem para a retirada de água.

Reação de transesterificação: Esta é a etapa onde ocorre a transformação de triglicerídeos em ésteres alquílicos. A reação pode ser representada através da seguinte equação química:

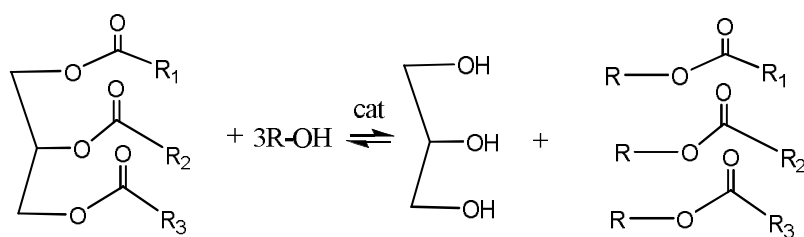


Figura 1.5: Reação de transesterificação de um triglicerídeo com um álcool na presença de um catalisador, com produção de glicerina e biodiesel.

Separação de fases: Após a transesterificação, ocorre a separação de duas fases, uma rica em glicerina e outra rica em ésteres alquílicos. A separação destas duas fases é feita por decantação ou centrifugação.

Recuperação do álcool: As fases ricas em glicerina e em ésteres, são submetidas a um processo de evaporação, desta forma, separa-se o álcool e dos outros constituintes não voláteis, em seguida os vapores são liquefeitos num condensador apropriado.

Purificação dos ésteres: Como a maior parte dos processos industriais utiliza catalisadores básicos, é comum no processo de purificação do biodiesel, uma etapa de neutralização. Este processo consiste basicamente em lavar a fase rica em ésteres com uma solução ácida. Após a lavagem e a desumidificação, obtêm-se o biodiesel, o qual deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biodiesel (Resolução ANP nº 7) como combustível para uso em motores do ciclo diesel.

1.5- Biodiesel - Aspectos químicos

O biodiesel é considerado uma excelente alternativa ao diesel petroquímico, isto porque possui propriedades físico-químicas muito próximas ao derivado fóssil (Fukuda, H.; Akihiko A.; Noda, H.: 2001), o que confere ao biocombustível uma completa equivalência com o diesel de petróleo, principalmente com o que diz respeito aos aspectos de combustibilidade em motores do ciclo a diesel. Por esta equivalência e pela total miscibilidade entre o biodiesel e o diesel, misturas destes dois combustíveis podem ser usadas em qualquer proporção. Este fato é particularmente interessante, pois não são requeridas bombas específicas para os abastecimentos de biodiesel nem motores diferenciados destinados ao uso de biodiesel e diesel, ou de suas misturas (Parente, J. E. S.: 2009).

Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de ésteres alifáticos obtidos por uma reação de transesterificação, em que, o triglicerídeo, proveniente de óleos vegetais ou de gordura animal, é colocado a reagir com um álcool, usualmente metanol ou etanol, para a formação de ésteres alifáticos e glicerina (Schuchard , U.; *et al*: 1998; Marchetti, M. J.; *et al* :2007; Sharma, C. Y.; *et al*: 2008) conforme mostra a figura 1.5.

A transesterificação tem como principal objetivo reduzir a viscosidade do óleo empregado, que é cerca de dez vezes superior a viscosidade do diesel. Se o óleo bruto for utilizado diretamente nos motores podem surgir uma série de problemas como a diminuição do desempenho mecânico, formação de depósitos sólidos, travamento de peças móveis e conseqüentes danos aos motores Diesel (Maziero; J.V.G.:2007).

A viabilidade técnica de um combustível para motores a diesel podem ser descritas nos seguintes itens (Parente, J. E.S.: 2009):

- a- A combustibilidade, que pode ser entendida como o grau de facilidade para se realizar a combustão em um equipamento da forma desejada, de modo que haja produção de energia mecânica adequada. Em motores diesel, a combustibilidade está relacionada ao calor específico e ao índice de cetano do combustível. A viscosidade cinemática e a tensão superficial também são propriedades importantes que influenciam a qualidade da queima, uma vez que definem a qualidade da pulverização na injeção do combustível.

- b- Índice de enxofre e hidrocarbonetos; estas características influenciam diretamente nos impactos ambientais gerados na queima do combustível.
- c- A longevidade do motor e de outros sistemas ao entorno, pode ser influenciado pela lubricidade e pela corrosividade do combustível usado. O biodiesel atua aumentando a lubricidade do diesel fóssil, o que é um aspecto positivo.
- d- As características físico-químicas dos biodieseis são semelhantes entre si, independente da matéria-prima e do agente de transesterificação (etanol ou metanol).

A Agencia Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis, ANP, em sua resolução ANP n° 7/2008 estabelece as especificações técnicas para o biodiesel brasileiro, nesta resolução, estão especificadas vinte e duas características que o biodiesel deve apresentar para a comercialização no país. Dentre elas, dezenove possuem limite de aceitação, conforme mostra a tabela 1.3.

Tabela 1.3: Especificações brasileira para o biodiesel (Resolução ANP n° 7: 2008).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185

Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx.	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165

Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771 15341 15771 - -	6584 (8) -	- EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 -	6584 (8) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342 15344	6584 (8)	- - EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	-	-	EN 14112 (8)

1.5.1- Catalisadores

Para que uma reação química ocorra espontaneamente, é necessário que o produto formado tenha uma termodinâmica favorável, ou seja, um ΔG menor que zero. Contudo, em muitos casos, apesar de haver um ΔG negativo, o processo não apresenta uma cinética favorável, o que implica em um tempo de reação tão grande que pode inviabilizar a mesma.

Esse problema cinético ocorre devido à alta energia de ativação necessária para a formação dos produtos da reação. Desta forma, torna-se necessária a busca por mecanismos alternativos que diminuam a energia de ativação do processo, viabilizando assim a reação de interesse. Uma importante metodologia capaz de produzir este efeito é a adição de uma substância ao meio reacional que altera o mecanismo da reação de tal maneira que ao final do processo de síntese, a substância adicionada é restaurada, a esta substância é dado o nome de catalisador.

Os catalisadores podem ser divididos em dois grandes grupos: homogêneos e heterogêneos.

1.5.1.1- Catalise Homogênea

Na catálise homogênea o catalisador se mistura ao meio reagente. Desta forma, a reação ocorre em uma única fase. A principal vantagem deste tipo de catálise é a sua alta seletividade. Contudo, estes catalisadores possuem algumas desvantagens, tais como: baixa estabilidade térmica (decompõem-se a temperaturas mais baixas do que os catalisadores heterogêneos) e a sua difícil separação dos produtos da reação pelo fato de se encontrarem na mesma fase.

Na produção de biodiesel, os catalisadores mais utilizados são os hidróxidos metálicos principalmente os hidróxidos de sódio e potássio. Trata-se de uma catálise eficiente para o biodiesel, uma vez que proporciona altos rendimentos, e baixos custos.

Grande parte dos processos industriais para produção de biodiesel baseia-se na catálise homogênea. A mais comum é a catálise básica, isto porque possui altíssimos rendimentos (superiores a 95 %) além de ser um processo pouco oneroso. Também existem vários estudos a respeito da catálise ácida (Wang et al., 2007), porém esta catálise é menos comum pelo fato de fornecer rendimentos menores e exigir condições reacionais ligeiramente mais drásticas.

Devido ao fato do catalisador estar contido no meio reacional, a lavagem é uma etapa importante no processo de purificação do biodiesel. Em escala industrial, esta etapa pode gerar altos custos para o processo, posto que antes de ser descartado, este efluente, fortemente ácido ou alcalino, deve ser devidamente tratado para que não gere danos ambientais.

O mecanismo da catálise homogênea básica pode ser descrito conforme mostrado na figura 1.6 (Schuchardt, U.:1997):

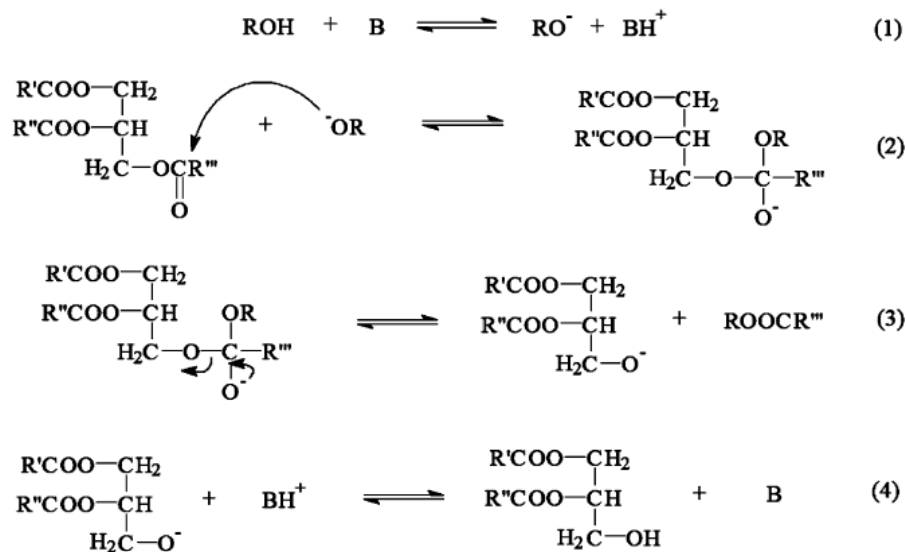


Figura 1.6: Mecanismo de transesterificação para a catálise básica (Schuchardt, U.:1997).

A primeira etapa consiste na formação do alcóxido (RO^-), o alcóxido formado, reage então com o triglicerídeo em três etapas, produzindo então os ésteres alquílicos, na proporção de três ésteres alquílicos para cada triglicerídeo.

1.5.1.2 - Catálise Heterogênea

A catálise heterogênea implica numa transformação química onde o catalisador se encontra em fase diferente dos reagentes e ou produtos. Neste caso, a reação se desenvolve sobre pontos específicos do catalisador, nomeados de sítios

catalíticos. Em situações ideais, a velocidade da reação é diretamente proporcional ao número de sítios catalíticos, que por sua vez é proporcional a área específica ou total do catalisador heterogêneo (Knothe, G.; Krähl, J.; Gerpen, J.V.; Ramos, L.P. : 2007).

Uma reação catalítica heterogênea se divide basicamente em cinco etapas principais, sendo a primeira a difusão dos reagentes da fase fluida até o sítio ativo, esta fase é seguida pela adsorção química dos reagentes, processo no qual as moléculas destes reagentes farão ligações químicas com o sítio catalítico, ativando, desta forma, ligações específicas formando assim espécies ativadas. Estas espécies, devido à pequena mobilidade, se juntam formando o complexo ativado, precursor dos produtos de reação. Em outra etapa, ocorre um rearranjo eletrônico, em que os produtos de reação saem da superfície do catalisador liberando assim o sítio para outras moléculas de reagente, esta etapa é chamada de dessorção. A eliminação dos produtos da esfera de atuação do catalisador é a última etapa do processo catalítico, que consiste na difusão do produto recém sintetizado para o meio.

Os catalisadores heterogêneos podem ser divididos em dois grandes grupos:

Catalisadores mássicos: são catalisadores constituídos de aglomerados formados por grãos da fase ativa pura, ou quase pura, com dimensões na ordem de 10^{-3} m.

Catalisadores suportados: são catalisadores cuja natureza da superfície ativa das partículas possui constituição química diferente do interior ou suporte. De maneira geral, este suporte não apresenta atividade catalítica sozinho, não podendo

realizar assim a transformação química desejada. Um bom exemplo de catalisadores suportados são os ditos catalisadores ancorados ou catalisadores homogêneos imobilizados em suportes que são, basicamente, sólidos na superfície dos quais se colocam complexos de coordenação, catalisadores homogêneos, por reação superficial localizada por troca de ligantes.

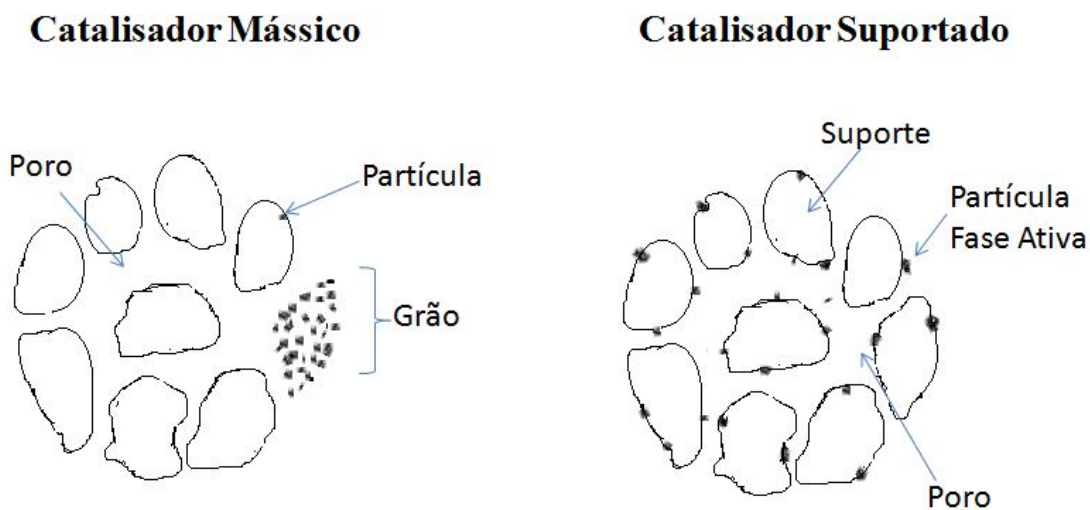


Figura 1.7: Esquema morfológico de catalisadores mássicos e suportados.

Para o preparo de catalisadores heterogêneos, são necessários alguns procedimentos de grande relevância, tais como:

- 1) Seleção das matérias-primas precursoras;
- 2) Purificação do composto através de recristalização;
- 3) Calcinação e ativação, responsáveis pela fixação definitiva da textura e da estrutura do catalisador e a obtenção de propriedades termodinâmicas desejadas;

Em caso de catalisadores suportados, o preparo pode seguir dois caminhos:

- a) Usando-se precursores pré-formados seguindo os métodos descritos anteriormente, a fase ativa pode ser depositada sobre eles por impregnação, molhagem ou troca iônica.
- b) O segundo método consiste em fazer a co-precipitação dos elementos capazes de gerar o suporte e o elemento responsável pela atividade catalítica

Uma completa descrição de um catalisador deve conter os seguintes parâmetros:

- 1) Composição química do catalisador, definida como a natureza de cada fase existente e da relação quantitativa entre elas.
- 2) A estrutura do catalisador; além das informações químicas, é importante que se saiba também as especificações físicas e físico-químicas do catalisador, como dados que definam a localização dos átomos ou íons no material, descrevendo assim, a estrutura do catalisador.
- 3) A textura do catalisador é de fundamental importância, visto que a reação de interesse é superficial. Para tal, dois parâmetros merecem destaque:
 - a) *Área específica*: extensão superficial por massa de todo catalisador. Este parâmetro é extremamente relevante, pois,

quanto maior a área superficial do catalisador, maior será a quantidade de reagentes adsorvidos e, portanto, maior também será a atividade catalítica. Assim, uma área superficial grande, garante um maior aproveitamento da matéria-prima do catalisador.

- b) **Porosidade interna:** esta propriedade, além de aumentar a interface sólido/líquido, é capaz de limitar o acesso das moléculas de reagente aos sítios catalíticos dentro dos poros, gerando assim, uma maior seletividade do catalisador. No caso do biodiesel o catalisador deve possuir tamanho de poro grande o suficiente para caber a molécula do triglicerídeo, que é muito volumosa.

1.6- Uso da Catálise Heterogênea para a Síntese de Ésteres

Alquílicos

Os catalisadores homogêneos alcalinos são os mais utilizados para a síntese de biodiesel, principalmente, devido à maior velocidade que conferem à reação e maiores rendimentos, além de não exigir condições drásticas.

Segundo alguns pesquisadores a catálise homogênea (Schuchardt, U.; Garcia, C. M.; Teixeira, S.; Marciniuk, L. L.: 2011) possui algumas desvantagens, como a necessidade de retirar o resíduo catalítico presente na mistura de ésteres alquílicos gerada pela reação de transesterificação. Por este motivo, a lavagem do produto é de extrema importância. Em geral, esta lavagem é feita com água, ou com uma solução

levemente ácida, objetivando assim a remoção dos resíduos de catalisador, álcool e glicerina.

Em escala industrial, a lavagem pode ser um problema ambiental, pois este processo gera uma grande quantidade de efluente, cerca de 20% por tonelada de biodiesel produzido, que precisa ser devidamente tratado antes de ser descartado na natureza, o que onera o processo.

Como o óleo possui também ácidos graxos livres, estes podem reagir com o catalisador básico, formando sabões, produtos indesejáveis, que podem danificar os motores dos carros, se não forem devidamente removidos. Os ésteres alquílicos também podem reagir com a base gerando os sabões, em presença de água.

Dentre as desvantagens da catálise homogênea estão: a impossibilidade de reutilização dos catalisadores, o favorecimento de formação de emulsões no processo de separação do biodiesel e a diminuição da pureza da glicerina obtida no processo de transesterificação em decorrência da contaminação do catalisador residual nesta fase.

Pelos motivos citados acima, a catálise heterogênea tem sido fortemente estudada nos últimos anos como uma alternativa à transesterificação de óleos e gorduras. Na catálise heterogênea, a massa catalítica fica suportada em sólidos, não se dissolvendo nos reagentes durante a reação. Desta forma, não necessitam ser separados da fase reacional após a síntese, evitando custos associados a estas operações e a geração de águas residuais, que causam impacto ambiental, ainda podendo ser reciclados e reutilizados.

Na literatura são reportados vários catalisadores heterogêneos com rendimentos acima de 80% como mostram os estudos citados abaixo:

- ✓ Kulkarni *et al* obtiveram rendimentos de 90% (m/m) utilizando o catalisador TPA (12-Tungstophosphoric acid) suportado em zircônia a 200°C, numa razão molar de metanol: óleo de 1:9 e sob agitação de 600 rpm (Kulkarni, G. et al: 2006).

- ✓ Saccoccio *et al* conseguiram rendimentos acima de 90% de biodiesel utilizando zeólitas como catalisadores na proporção de 2% (m/m), com tempos de reação variando entre 6 e 12 horas a 90 °C, com uma razão molar óleo: álcool de 1:40 (Saccoccio, E. M.; Marrara, D. M.; Franco, G. C. P; Morengo, M. M.; Paula, A. S.; Vasconcellos, A.; Nery, J. G.: 2009).

- ✓ Mendonça *et al* obtiveram um rendimento de 95% usando complexos de estanho (IV) na proporção de 1%(m/m) em 2 horas de reação a 150 °C (Mendonca, D. R.; Silva, J. P. V.; Serra, T. M.; Lima, Z. A. A.; Almeida, R. M.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.: 2009).

- ✓ Bassan *et al* conseguiram conversões de até 82% utilizando o fosfato de nióbio com com uma razão molar metanol: óleo de 7:1 a 160 °C por 4 horas(Bassan, I. A. L. et al: 2009).

- ✓ Jacobson *et al* alcançaram rendimentos de 98% (m/m) utilizando um catalisador de estearato de zinco suportado em SiO₂ na proporção de 3 % (m/m), com a razão molar óleo: álcool de 1:18, na temperatura de 200 °C por 10 horas (Jacobson, K. et al: 2008).

- ✓ Peng *et al* obtiveram rendimentos de 82 % (m/m) usando o catalisador SO₄²⁻/TiO₂-SiO₂ na razão molar de 9:1, à temperatura de 200 °C por 6 horas (Peng, B. X.; Shu, Q.; Wang, J. F.; Wang, G. R.; Wang, D. Z.; Han, M. H.: 2008).

- ✓ Xie *at al* estudaram diversos catalisadores suportados ZnO como o KF/ZnO (Xie, W. et al: 2006), Li/ ZnO (Xie, W. et al: 2007) e Ba/ ZnO (Xie, et al: 2007), obtendo para todos os catalisadores rendimentos superiores a 95 % usando uma razão molar óleo: metanol de 12:1, percentual de catalisador variando de 3 a 5 % com o tempo de reação em torno 3 horas á temperatura de refluxo do metanol.

1.7- Materiais nano-estruturados

Por definição, materiais nano-estruturados são aqueles quem possuem pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, ou seja 10⁻⁹ m. Materiais nestas dimensões apresentam propriedades físicas, químicas e biológicas diferentes do mesmo composto em escalas micro e macroscópicas (Ferreira, H. C.: 2009). Estas propriedades dos nanomateriais devem-se à manifestação de efeitos quânticos provocados pela diminuição do tamanho do material. Nestas dimensões, os materiais

confinam os elétrons em seu interior, acentuando assim suas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas (Moriarty, P.: 2001). Devido ao aumento da razão entre a área e o volume do nano-material, os efeitos de superfície se tornam mais evidentes, conferindo a estes materiais características que podem viabilizá-los a aplicações específicas.

Os nanomateriais podem ser metálicos, cerâmicos, poliméricos, orgânicos ou uma mistura destes. Estes materiais podem se organizar de modo a formar nanopartículas, nanoclusters, nanofios, nanofibras, nanotubos e nanocompósitos. Nanopartículas são definidas como partículas de dimensões inferiores a 100 nm. Os nanofios apresentam uma seção transversal menor que 100 nm, comprimento podendo variar da ordem de dezenas de nanômetros a centenas de micrômetros. Nanoclusters são aglomerados de partículas e podem apresentar diâmetros superiores a 100 nm. As nanofibras (cilindros maciços) e os nanotubos (cilindros ocos) possuem diâmetros na ordem de dezenas de nanômetros e comprimento podendo chegar a centenas de micrômetros (Yang, W.: 2008).

Os nanomateriais têm despertado grande interesse em diversos campos do conhecimento por apresentarem características particulares, tendo inúmeras aplicações, tais como semicondutores, cosméticos, dispositivos para liberação controlada de drogas e catálise.

Os nanofios têm recebido uma atenção especial devido a sua baixa dimensionalidade (unidimensional). Este fato confere aos nanofios propriedades

ópticas, elétricas e magnéticas devido ao efeito quântico presente no limite de pequenos diâmetros (Shakar, K. S.: 2005). Estas nano-estruturas podem ser formadas a partir do crescimento rápido de unidades de blocos ao longo de uma direção.

O óxido de zinco tem recebido um grande destaque na literatura, uma vez que se apresenta como um óxido metálico muito promissor em áreas de pesquisa envolvendo nanotecnologia. Este destaque pode ser explicado pelas seguintes características (Lee, LS. H.; et al: 2006; Wang, Z.L.; et al: 2007).

- a) É um semicondutor e possui uma elevada energia de excitação, o que confere a este material potencial para aplicações eletrônicas, optoeletrônicas e ópticas.
- b) É o único material conhecido que possui propriedades de semicondutividade, piezoelectricidade e piroelectricidade, o que o torna um semicondutor ideal para a fabricação de dispositivos de acoplamento eletromecânico.
- c) Por se tratar de um material bioseguro e possivelmente, biocompatível, tem grande potencial para aplicações biomédicas.

Pelo fato de materiais nano-estruturados apresentarem propriedades específicas e apresentar uma grande área superficial, torna-se extremamente interessante o uso destes materiais como catalisadores. O óxido de zinco comercial vem sendo estudado, puro ou como suporte (Xie,W.: 2008, Xie,W.: 2007), como catalisador para a síntese de biodiesel e deverá ser investigado pelo nosso grupo de trabalho. Isto se justifica porque o óxido de zinco tem sido produzido pelo nosso grupo

utilizando uma rota verde, em que os nanofios de zinco são produzidos e posteriormente re-oxidados (Maciel, A.V.; 2010)

1.8- Metodologias de Avaliação de Teor de Ésteres Alquílicos nos Produtos das Reações de Transesterificação

A produção mundial de biodiesel encontra-se centralizada em usinas de grande escala, entretanto, há o interesse de se pulverizar a produção para pequenos produtores, especialmente os produtores ligados à agricultura familiar, em plantas mais simples e de menores investimentos.

Diante deste cenário, torna-se ainda mais importante o desenvolvimento de metodologias analíticas mais simples, rápidas e baratas para acompanhamento da reação de transesterificação e avaliação da qualidade do biodiesel.

Atualmente, os métodos mais comuns para se analisar as misturas reacionais provenientes da reação de transesterificação são a cromatografia a gás (GC), cromatografia líquida de alta performance (HPLC), cromatografia de permeação em gel (GPC), espectroscopia de ressonância magnética de hidrogênio (RMN de ^1H), espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) (Trevisan, G. M.; *et al*: 2008) e Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Chand, P.; Reddy, V. C.; Verkade, G. J.:2008).

Neste trabalho, será dada uma atenção especial às técnicas viscosimétrica (VA), termogravimétrica (TG), cromatográfica (CG) e de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H).

A viscosidade é uma característica físico-química que pode ser definida como uma medida da resistência do escoamento de um líquido associada à fricção ou atrito interno de uma parte do fluido que escoar sobre a outra. Sabe-se que a viscosidade do óleo bruto é cerca de 10 vezes maior que a viscosidade do biodiesel, sendo assim, esta propriedade é a crucial razão para a não utilização do óleo bruto diretamente nos motores diesel. Desta forma, a viscosidade pode se apresentar como um bom método de quantificação do biodiesel, pois reduz bruscamente quando a transesterificação ocorre.

Outra técnica promissora é a análise termogravimétrica, que consiste na quantificação da variação de massa de uma amostra quando esta é aquecida a uma taxa de aquecimento bem definida. Esta variação de massa está diretamente associada à massa molar da amostra, que no caso do biodiesel é bem inferior à massa molar dos triglicerídeos que constituem o óleo vegetal ou gordura animal, sendo assim, o biodiesel é mais volátil que o óleo de partida e destilará em temperaturas bem inferiores.

A Cromatografia a gás (CG) é o método de referência para a quantificação de biodiesel. Nesta técnica, a amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás. Esta fase é denominada de fase móvel (FM) ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (FE), onde ocorre a separação da mistura.

As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector do tipo FID; dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma,

sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa.

A ressonância magnética nuclear, RMN, também tem sido utilizada para a quantificação de ésteres metílicos (G. Knohe: 2000; Xie, W.: 2007). O princípio da espectroscopia de RMN consiste na medida da intensidade de absorção ou emissão das radiações incidentes na amostra em determinadas frequências em um intervalo de frequência previamente definido. A frequência de ressonância de um núcleo será diferente quando este estiver em um ambiente químico diferente, este fenômeno é comumente chamado de deslocamento químico. Desta forma, mudando-se a frequência da radiação que excita o núcleo e medindo-se a intensidade de absorção em cada frequência, é possível determinar o núcleo estudado e conseqüentemente o seu ambiente químico.

A RMN de hidrogênio tem sido muito usada para quantificar o teor de biodiesel, ésteres alquílicos, nas reações de transesterificação. O método analítico usando a RMN ^1H , consiste, basicamente, em monitorar os prótons do grupo metoxila e do grupo $\alpha\text{-CH}_2$.

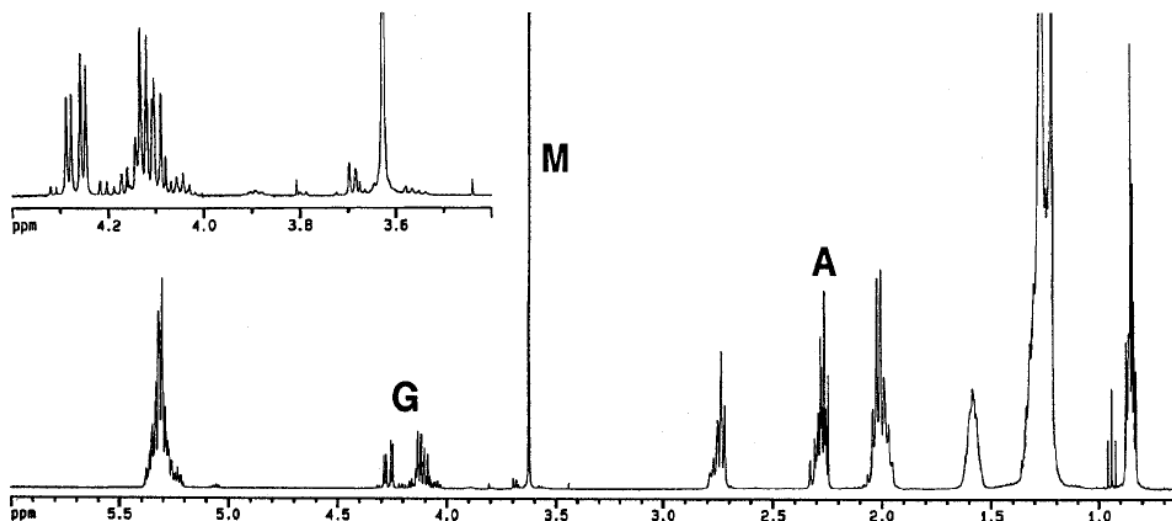
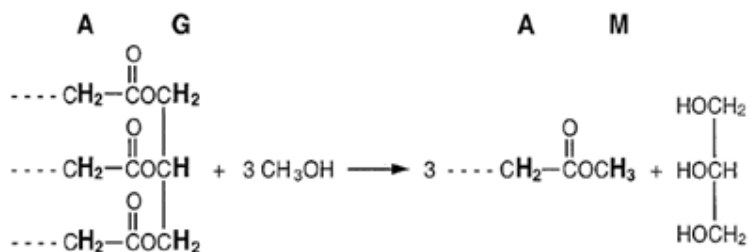


Figura 1.8 :Espectro de RMN de ^1H de um processo de reação de transesterificação. As letras A, G e M correspondem respectivamente aos hidrogênios α - CH_2 , glicéricos e dos hidrogênios metoxílicos (G. Knohe: 2000).

Desta forma, o percentual de ésteres metílicos contidos na amostra pode ser calculado segundo a seguinte relação matemática (G. Knohe: 2000):

$$C_{\text{ME}} = 100 \times \frac{2 \times I_{\text{ME}}}{3 \times I_{\alpha\text{-CH}_2}}$$

Onde: C_{ME} = Percentual de ésteres metílicos na amostra;

I_{ME} = integral do pico referente aos hidrogênios do éster metílico;

$I_{\alpha\text{-CH}_3}$ = integral do pico referente aos hidrogênios do grupo $\alpha\text{-CH}_3$;

Neste estudo, foi testada a eficácia das análises viscosimétrica (VA) e termogravimétrica (TGA) para o monitoramento do teor de biodiesel em misturas binárias (óleo/ biodiesel) e em misturas complexas, provenientes de reações de transesterificação, incluindo as incompletas, visando simular o universo de amostras possíveis em uma unidade de produção de biodiesel, seja por rota metílica ou etílica.

1.9- Objetivos

Esta dissertação tem como objetivo geral desenvolver catalisadores heterogêneos a base de óxido de zinco, inclusive nano-estruturados, para a síntese de biodiesel pela rota metílica, utilizando, principalmente, o óleo de macaúba como triglicerídeo. Para tal serão testados catalisadores a base de óxidos de zinco modificados ou não com sítios básicos. Os catalisadores nano-estruturados serão produzidos pela rota carbotérmica usando piche de alcatrão vegetal em que o ZnO é convertido a nanofios de zinco que posteriormente serão convertidos em óxido. Os principais objetivos do projeto são:

a) Definir metodologias alternativas de avaliação do teor de biodiesel para a quantificação do produto de transesterificação via viscosimetria e termogravimetria, visando analisar a eficiência da síntese em diferentes condições experimentais.

b) Promover mudanças superficiais no óxido de zinco comercial via tratamento com $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, seguido de calcinação. Os catalisadores serão caracterizados por análise térmica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X.

c) Preparar catalisador nanoestruturado utilizando o $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e nanofios de zinco previamente oxidados e convertidos a óxido de zinco. Estes catalisadores também serão caracterizados.

d) Testar a eficiência dos catalisadores sintetizados na reação de transesterificação, definindo condições de síntese que elevem os teores acima de 96% em ésteres alquílicos.

e) Investigar a probabilidade de haver lixiviação dos metais presentes nos catalisadores, aspecto indesejável e passível de ocorrer em catálise heterogênea.

2- Parte Experimental

2.1- Procedimentos experimentais para o Uso da Termogravimetria e da Viscosimetria como Metodologias Alternativas para Avaliação do Teor de Ésteres Alquílicos

Como o biodiesel de soja é o mais produzido em âmbito mundial, esta oleaginosa foi escolhida para a construção das curvas analíticas (Cromatográfica, viscosimétricas e termogravimétricas) deste estudo. Foram preparadas misturas binárias de biodiesel de soja/ óleo de soja para serem analisadas por TG, VA e GC. A partir destes resultados, foram construídas curvas analíticas (rotas etílica e metílica) para cada um destes métodos, ou seja, foram construídos gráficos de viscosidade e de perda de massa percentual a 300°C em função do teor de ésteres alquílicos. Para cada curva ajustou-se a melhor função matemática e calculou-se o coeficiente de correlação. Construiu-se também uma curva analítica de referência com valores obtidos por cromatografia a gás em função dos teores de biodiesel. Os dados obtidos para as amostras utilizando as curvas analíticas termogravimétrica e viscosimétrica foram comparados aos obtidos na curva de referencia (CG).

Para verificar a eficácia das metodologias alternativas, foram usadas amostras de biodieseis previamente sintetizadas em nosso grupo e também foram feitas sínteses via catálise heterogênea visando obter amostras mais complexas, com teor de biodiesel baixo e, conseqüentemente, com teores representativos de intermediários (monoglicerídeos e diglicerídeos). Todas as amostras de biodieseis sintetizadas foram previamente purificadas, visando à separação da glicerina e do excesso de álcool. Foram também testadas as curvas analíticas com misturas binárias biodiesel/óleo, pois a adulteração do biodiesel com o seu óleo

correspondente é uma possibilidade, para o qual devemos ter metodologias adequadas para a detecção e quantificação.

2.1.1. Materiais

2.1.1.a. Amostras para construção das curvas analíticas

Para a confecção das curvas analíticas, foram feitas misturas de óleo de soja e biodiesel comercial em várias proporções em massa. Os biodieseis usados foram gentilmente cedidos por empresas produtoras e os óleos foram adquiridos no mercado local, conforme apresentado na tabela 2.1. Para o preparo da mistura biodiesel de soja rota metílica: óleo de soja 10:90, pesaram-se numa balança analítica 1,0000 g de biodiesel de soja rota metílica e 9,0000g de óleo de soja refinado, que foram homogeneizados. As outras misturas foram preparadas de maneira similar, nas seguintes proporções: 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60: 40, 70:30, 80:20, 90:10 . Os mesmos procedimentos foram feitos usando o biodiesel comercial de soja sintetizado industrialmente via rota etílica. Essas misturas binárias, após terem sido agitadas, foram analisadas por termogravimetria, viscosimetria e cromatografia a gás, os resultados obtidos foram usados para a construção das curvas analíticas.

Tabela 2.1: Características dos biodieseis e óleo comerciais usados para construção das curvas analíticas.

Amostra	Síntese	Produtor	Teor de éster CG (%m/m)	Viscosidade 40°C (mm ² /s)
Biodiesel de soja	Metílica	Petrobrás	99,59	4,15
Biodiesel de soja	Etílica	Fertibom Indústrias Ltda	99,9	4,59
Óleo de Soja		LIZA	-	31,43

2.1.1.b. Amostras para testes das curvas Analíticas

Foram usadas para testes das curvas analíticas amostras de biodiesel (tabela 2.2) sintetizadas em nosso laboratório via catálise heterogênea, conforme o procedimento descrito no item 2.3. Para os testes das curvas analíticas em misturas binárias de óleo e biodiesel, foram usadas amostras cujas, propriedades estão descritas na tabela 2.3. Embora as curvas analíticas tenham sido construídas com óleo de soja, foram, também, testadas as oleaginosas canola e girassol de modo a avaliar a influência de se usar oleaginosas diferentes da empregada na construção das analíticas.

Tabela 2.2: Características das amostras de biodiesel sintetizadas em nosso laboratório e usadas para testes das curvas analíticas.

Amostra	Oleaginosa	Catálise	Rota	Teor de éster * (%m/m)	Viscosidade 40°C (mm ² /s)
Biodiesel A	Soja	Heterogênea	Etilica	27,53	18,4
Biodiesel B	Soja	Heterogênea	Etilica	59,21	10,86
Biodiesel C	Girassol	Homogênea	Metilica	97,95	4,25

* Teor de éster determinado por cromatografia à gás.

2.1.2. Análise por Cromatografia a Gás

Foi construída uma curva analítica a partir do teor de ésteres das misturas binárias: biodiesel de soja metílico/ óleo de soja obtidos em um cromatógrafo da marca Perkin Elmer modelo Clarus. A fase estacionária usada foi o polietilenoglicol. A temperatura do injetor e do FID foi de 250 °C. A coluna (modelo Wax) permaneceu a temperatura de 190 °C até os primeiros 14 minutos, decorrido esse tempo aqueceu-se até 230°C, a uma razão de 7°C/min, totalizando os 25 minutos de análise. O fluxo de gás na coluna foi de 1,2mL/min e o volume injetado na amostra foram de 2,5µL. Além das misturas binárias, as amostras de biodiesel sintetizadas pelo nosso grupo foram analisadas pelo mesmo procedimento.

2.1.3. Análise por termogravimetria (TA)

As misturas binárias biodiesel de soja (rota metilica e etilica)/óleo de soja foram submetidas à análise termogravimétrica utilizando uma termobalança SHIMADZU TGA50H, em que as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 600°C, com razão de aquecimento de 10 °C /min, sob atmosfera de nitrogênio. Estas amostras binárias foram tanto as amostras para construção das curvas analíticas (tabela 2.1), como para teste dos modelos (tabela 2.3). Além das misturas binárias, as amostras de biodiesel sintetizadas em nosso laboratório (tabela 2.2) foram analisadas usando as condições descritas acima.

2.1.4. Estudo da análise viscosimétrica

O Viscosímetro utilizado foi da marca Precitech, modelo Thermo Haake, e os tubos viscosimétricos moledo Cannon Fenske cal 75 e 150. A análise foi conduzida segundo norma ASTM D445 e IT-LEC.

2.1.5. Quantificação de Ésteres Metílicos por RMN de ¹H

Neste trabalho, a espectroscopia de RMN de ¹H também foi usada como método de quantificação do teor de ésteres metílicos para confirmar dados cromatográficos ou para substituí-los, quando o cromatógrafo não estava em funcionamento, ou quando não havia amostra suficiente para usar o método viscosimétrico.

Para tal, as amostras de síntese foram analisadas num espectrômetro Bruker AVANCE DPX200, utilizando o programa TOPSPIN1.3™ – nível de atualização 10. As amostras (30 ul) foram dissolvidas em 50 ul de deuterocloróformio. Os deslocamentos químicos foram

registrados em partes por milhão (ppm) utilizando-se o tetrametilsilano (TMS) como padrão interno de referência. Os espectros foram obtidos a 23 °C utilizando uma largura espectral de 4,14 kHz com 32 aquisições e digitalização do decaimento da indução livre de 32 k. O processamento envolveu a transformada de Fourier utilizando alargamento de linha de 0,3 Hz com 32k pontos, ajuste interativo de fase e ajuste automático de linha de base. As integrais foram corrigidas em seus parâmetros de inclinação (slope) e horizontalização (bias), sendo calibradas utilizando o sinal do grupo metilênico ligado à carbonila (valor 1). A edição do espectro foi realizada com o programa XWINPLOT™.

2.2-Procedimentos Experimentais para Síntese e Caracterização dos Catalisadores a Base de ZnO

Os reagentes usados para o preparo dos catalisadores foram: ZnO da marca SYNTH com pureza de 99%, Ba(NO₃)₂ da marca VETEC com pureza de 99%. Como fonte redutora, foi usado piche de alcatrão de *Eucalyptus sp* (piche vegetal) produzido a partir da destilação do alcatrão, recuperado durante a pirólise lenta de toras de madeira oriundas de florestas plantadas de *Eucalyptus sp* em fornos de alvenaria fornecido pelo APERAM, antiga ACESITA.

Para o tratamento térmico das amostras (ZnO + piche), foi utilizado um forno tubular elétrico, modelo AN1080, com câmara de secção cilíndrica com três zonas de aquecimento e um módulo para controle de temperatura. O equipamento foi produzido pela Analógica Instrumentação e Controle. O forno conta com uma retorta comum todo de quartzo, com dimensões de aproximadamente 120 cm de comprimento, diâmetro externo de aproximadamente 44 cm e 2,3 cm de espessura, com flanges para

vedação e acoplamento de entrada e saída de gases. Usou-se o gás nitrogênio 5.0 grau analítico fornecido pela White Martins.

2.2.1- Preparo do catalisador Ba/ZnO

O catalisador Ba/ZnO_{com} foi obtido pelo método de impregnação, onde o óxido de zinco comercial foi usado como suporte e/ ou catalisador. Antes da impregnação, o ZnO foi ativado a 120°C por aproximadamente 12 horas. Uma solução aquosa contendo nitrato de bário, com a proporção de 2,5 mmol/g de ZnO foi misturada ao óxido de zinco ativado e essa mistura foi submetida à agitação magnética por 2 horas e 20 minutos ao ultrassom. A mistura foi então seca a 120°C durante toda a noite. Finalmente, o material, depois de seco, foi calcinado a 600°C por 5 horas imediatamente antes da reação, conforme mostra a figura 2.1. Este procedimento se encontra descrito na literatura (Xie, W, et al: 2007).

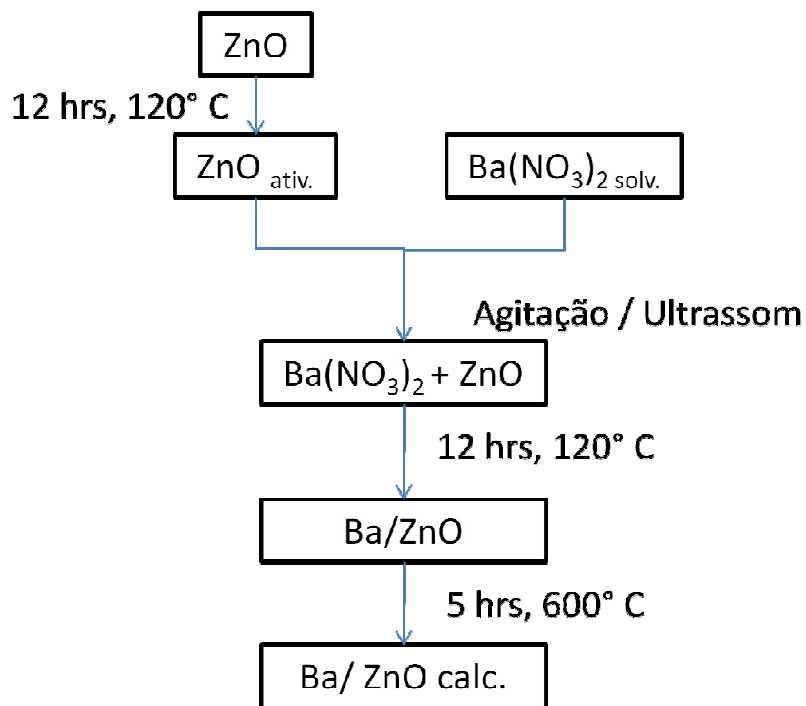


Figura 2.1: Esquema de preparação do catalisador Ba/ ZnO_{com}.

2.2.2- Preparo do catalisador Ba/ZnO nanoestruturado.

Para a produção do catalisador Ba/ZnO nanoestruturado, foi feita uma reação de redução carbotérmica, usando o piche vegetal como fonte de carbono redutor, para a síntese dos nanofios de zinco, conforme descrito na literatura (Maciel, A. V.:2010) . Os nanofios de zinco foram então oxidados, dando origem ao ZnO nano-estruturado e posteriormente, foi obtido o Ba/ZnO nano-estruturado (Maciel, A. V. et al: 2010) pelo método de impregnação, conforme será detalhado a seguir.

2.2.2.1- Obtenção dos nanofios de zinco

Para o preparo do Zn nano-estruturado, foram pesados o piche vegetal e o ZnO comercial na proporção de 1:1 e macerados individualmente. Os materiais foram então misturados e novamente macerados para garantir a homogeneidade da mistura. Foram preparados 2,0 gramas da mistura, que foram transferidos para um porta-amostra e colocado no interior de um tubo de quartzo, dentro de um forno tubular horizontal, de modo que o porta-amostra ficasse no centro do forno, conforme a figura 2.2.

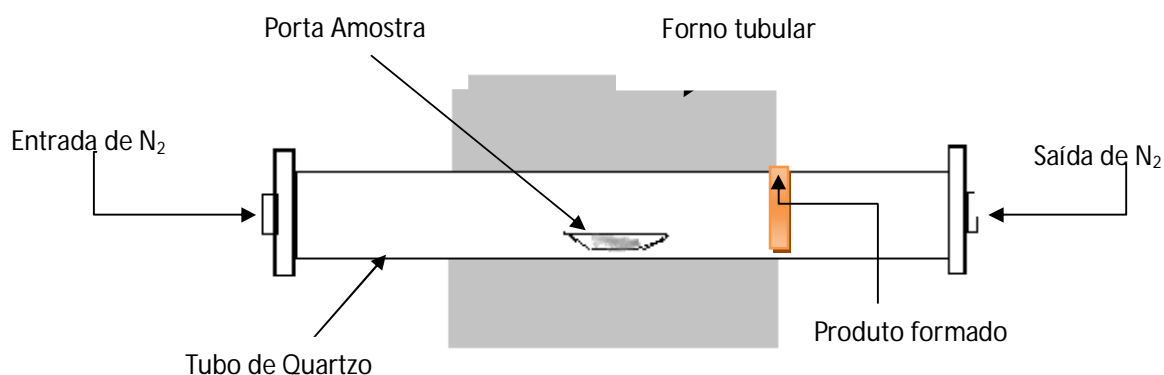


Figura 2.2: Forno tubular horizontal

Em seguida, o tubo de quartzo foi fechado nas extremidades com tampas de aço inoxidável. Estas tampas apresentavam um pequeno orifício que possibilitavam a passagem de um gás de arraste. Foi usado um fluxo contínuo de N₂ que foi passado pelo tubo de reação 30 minutos antes do aquecimento, com o propósito de arrastar outros gases ali existentes.

A mistura Piche/ZnO foi aquecida até 900 °C a uma razão de aquecimento de 10 °C por minuto, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Passado este tempo, o forno foi resfriado naturalmente até a temperatura ambiente. O fluxo de N₂ foi mantido por todo o processo. A principal função do fluxo de N₂ foi arrastar os vapores do produto para regiões mais frias do forno, desta forma os vapores se condensaram e se depositaram na parede interna do tubo de reação próximo à borda do forno, conforme mostra a figura 2.3. O produto foi cuidadosamente recolhido e analisado por difração de raio-X, DRX, microscopia eletrônica de varredura, MEV, e espectroscopia de energia dispersiva, EDS.

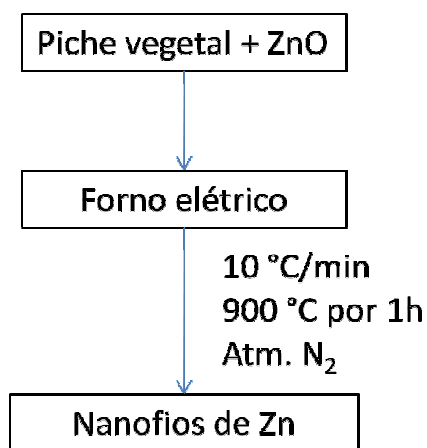


Figura 2.3: Representação esquemática para a obtenção de Zn nano-estruturado.

2.2.2.2- Oxidação dos nanofios de Zn

O Zn nano-estruturado obtido na forma de fios, via reação de redução carbotérmica, foi submetido ao processo de oxidação.

Cerca de 0,1 grama de Zn nano estruturado foi colocado em um porta amostra, e este último colocado dentro do tubo de quartzo que se encontra dentro do forno tubular horizontal. Com as laterais do tubo abertas, de modo a favorecer o processo de oxidação pelo ar atmosférico, rico em O₂, a amostra foi aquecida até 300 °C, a uma razão de aquecimento de 10 °C por minuto, permanecendo a esta temperatura por 3 horas. O tubo foi resfriado naturalmente até a temperatura ambiente e em seguida as amostras foram recolhidas e submetidas às análises de DRX, MEV e EDS.

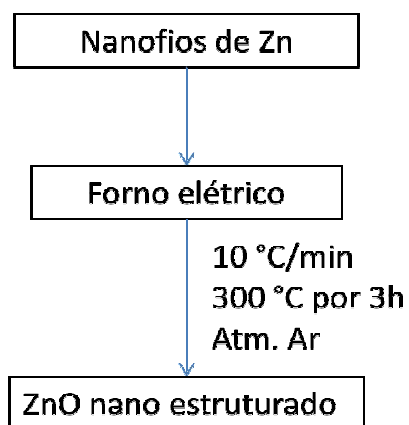


Figura 2.4: Representação esquemática para a obtenção de nanofios de Zn.

2.2.2.3- Processo de síntese do catalisador Ba/ZnO nanoestruturado

O catalisador Ba/ZnO nano estruturado também foi obtido pelo método de impregnação, onde o óxido de zinco nano-estruturado foi usado como suporte. Uma solução aquosa contendo nitrato de bário, com a proporção de 2,5 mmol/g de ZnO foi misturada ao óxido de zinco não-estruturado e essa mistura foi submetida à agitação magnética por 2 horas e 20 minutos ao ultra-som. A mistura foi então seca a 120°C durante toda a noite. Finalmente, o material, depois de seco, foi calcinado a 600°C por 5 horas, conforme sugerido por Xie (Xie, W. et al: 2007).

2.3 – Reações de Transesterificação para Síntese de Biodiesel via catálise

Heterogênea

Para a síntese do biodiesel, foi usado o metanol das marcas VETEC e SYNTH, ambos com pureza de 99,8%. Óleo de macaúba de baixa acidez (0,13 % m/m) (Rezende, D. B.: 2011), prensado a partir da polpa de frutos maduros.

Os experimentos foram realizados em um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de bolas, a fim de permitir o refluxo do metanol, o aquecimento foi feito por uma manta aquecedora com agitação magnética.

As reações de transesterificação foram feitas com 30 gramas de óleo de macaúba sendo equivalente a 0,035 mol, calculado a partir da massa molar média do óleo de macaúba, que é de aproximadamente 866 g/mol (Andrade, M. H.C.: 2006) de óleo de macaúba de baixa acidez, metanol, na proporção molar de 1:12 (óleo: álcool), usou-se também os catalisadores a base de ZnO. A mistura foi mantida sob agitação magnética todo o tempo.

Ao final da transesterificação, a mistura foi filtrada para separação do catalisador. A glicerina, co-produto da reação, foi retirada pela diferença de densidade entre a mesma e os outros produtos de reação, com a ajuda de um funil de decantação. Após a remoção da glicerina, a mistura reacional foi lavada com uma solução saturada de NaCl, para retirada de possíveis resíduos de glicerina e metanol. Os percentuais de catalisador e o tempo de síntese foram variados visando estudar o comportamento destes parâmetros no rendimento dos ésteres alquílicos.



Figura 2.5: Montagem usada para as sínteses de realizadas sob refluxo.

2.4 - Técnicas de caracterização dos catalisadores

Para a caracterização dos catalisadores foram usadas a análise térmica, difração de raio-x e a microscopia eletrônica de varredura.

A caracterização dos produtos de síntese foram feitos por análise térmica, viscosimetria, cromatografia a gás e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e fluorescência de raio X.

2.4.1- Análise Termogravimétrica- TG

Para este estudo dos catalisadores recém sintetizados, as análises termogravimétricas foram feitas no aparelho SHIMADZU TGA50H em atmosferas de N₂ (para os produtos de reação) e ar (para os catalisadores) na razão de aquecimento de 10 °C/min.

2.4.2 – Difração de Raios X – DRX

A difratometria de raios X consiste em uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos.

Os raios X que atingem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo. Os fótons de raios X após a colisão com um elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Se os átomos que geram o espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distancias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos

tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos.

Para que a difração de raios X ocorra, considerando-se pelo menos dois planos de uma estrutura cristalina, é necessário que a diferença de caminho dos raios X e do fóton incidente obedeça a lei de Bragg (eq. 1):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{eq. 1})$$

Onde: n= número inteiro;

λ = comprimento de onda do fóton incidente;

d= distância interplanar;

θ = ângulo medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos.

A intensidade difratada é dependente do número de elétrons do átomo. Os átomos, por sua vez, estão distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de um composto cristalino possui diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam distintas para os diversos planos cristalinos.

Assim, a difração de raios X nos permite identificar compostos cristalinos, posto que, os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares e as densidades de átomos, ou elétrons, ao longo de cada plano cristalino são características específicas para uma substância cristalina. Desta forma, o padrão difratométrico por ela gerado seria equivalente a uma "impressão digital".

A difração de raios X permite também a quantificação das fases cristalinas. O método de Rietveld permite o refinamento de estruturas cristalinas complexas. Com base nesta metodologia, foi desenvolvido um procedimento de análise quantitativa que considera todo o difratograma, gerando um outro difratograma calculado a partir das informações das estruturas cristalinas das fases presentes e suas proporções relativas (Kahn, H. ; Tassinari, M.M.M.L.: 2007).

Os parâmetros de rede (a b c) podem ser calculados por diversos programas computacionais que permitam o processamento para cristais de qualquer sistema cristalino, uma vez que o padrão do difratograma de um sistema cristalino é função de sua estrutura cristalina (Kahn, H. ; Tassinari, M.M.M.L.: 2007).

Para a caracterização das fases presentes nos catalisadores foi utilizado um equipamento da marca Philips modelo PW1880, com velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$, em um intervalo 2θ de 0 a 80° .

2.4.3 – Microscopia eletrônica de varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura, MEV, é amplamente utilizada para analisar diversos tipos de matérias, tais como: gemas, materiais biológicos, polímeros, compostos inorgânicos dentre outros.

Para que seja feito um estudo completo a respeito de um catalisador, é necessário entender a morfologia do mesmo, para tal, o MEV é um método extremamente interessante, isto porque esta técnica é capaz de proporcionar grandes aumentos, fornecendo informações de detalhe sobre o material.

A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um fino feixe de elétrons sobre a amostra, sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons na amostra promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *auger* e absorvidos, assim como de raios X característicos (Reed, 1996). A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retroespalhados emitidos pela amostra analisada.

Para a análise, as amostras foram dispersas em etanol e aplicadas com o auxílio de uma pipeta sobre uma placa de silício. A metalização, com ouro, foi feita no aparelho BAL-TEC, modelo MED 020. O microscópio utilizado foi um Quanta 3D, FEI do centro de microscopia da UFMG.

2.4.4 - Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X é uma técnica instrumental e não destrutiva que permite determinar o elemento e sua concentração em uma amostra utilizando as intensidades dos raios X característicos emitidos. Esta técnica tem adquirido um importante papel em análises químicas, devido à possibilidade de detecção simultânea de vários elementos e de suas respectivas concentrações. Além disso, não é necessário de pré-tratamento químico, o processo não é muito oneroso e é de fácil operação. A análise por fluorescência de raios X é um método quantitativo baseado na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando a mesma é excitada por partículas ou ondas eletromagnéticas (Nascimento Filho, V.F.: 1999).

Neste trabalho, a fluorescência de raio X foi usada para tentar avaliar se houve lixiviação do elemento bário nos catalisadores Ba/ZnO comercial e Ba/ZnO nano. Para tal, foi utilizado um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva, da marca Shimatzu, modelo EDX-800 em atmosfera de ar.

3- Uso da Termogravimetria e Viscosimetria como metodologias alternativas para Avaliação do teor de Ésteres Alquílicos.

Como já informado anteriormente, o biodiesel é um biocombustível de grande importância por ser o substituto direto do diesel petroquímico. Sua boa performance está relacionada a um elevado teor de ésteres alquílicos, que possuem características físico-químicas semelhantes ao seu análogo de origem fóssil. Estes ésteres são quantificados, normalmente, por cromatografia a gás (GC), cromatografia líquida (LC) e por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H).

Nesta parte do trabalho estudou-se a termogravimetria e a viscosimetria como metodologias alternativas para quantificação de ésteres alquílicos. Foram construídas curvas analíticas de viscosidade e de perda percentual de massa a 300 °C em função do teor de ésteres metílicos e etílicos. As curvas foram usadas para quantificar o teor de biodiesel em produtos de transesterificação de óleos vegetais e também em blends biodiesel/óleo, cujos resultados foram comparados aos obtidos na curva analítica de referência, construída com dados gerados por cromatografia gasosa.

3.1- Resultados e discussão

Os dados de teor de éster dos biodieseis obtidos por CG e viscosidade para o biodiesel e óleo usados neste estudo estão apresentados nas tabelas 2.1, 2.2 e 3.1.

Tabela 3.1: Características das amostras de biodiesel e óleos vegetais usados para a produção das blends binárias a serem testadas pelas curvas analíticas

Amostra	Oleaginosa	Catálise	Rota	Origem	Teor de éster (%m/m)	Viscosidade 40°C (mm ² /s)
Biodiesel	Soja	Homogênea	Metílica	ADM	99,9	4,2
Biodiesel	Canola	Homogênea	Metílica	*	99,3	4,1
Biodiesel	Girassol	Homogênea	Metílica	*	98,0	4,3
Óleo	Soja	-	-	LIZA	-	31,4
Óleo	Girassol	-	-	Pazze	-	37,1
Óleo	Canola	-	-	-	-	37,4

* Sintetizados em nosso laboratório.

3.1.1. Resultados Cromatográficos

A curva analítica construída a partir dos dados cromatográficos é apresentada na figura 3.1, correspondendo a uma reta, conforme a equação apresentada.

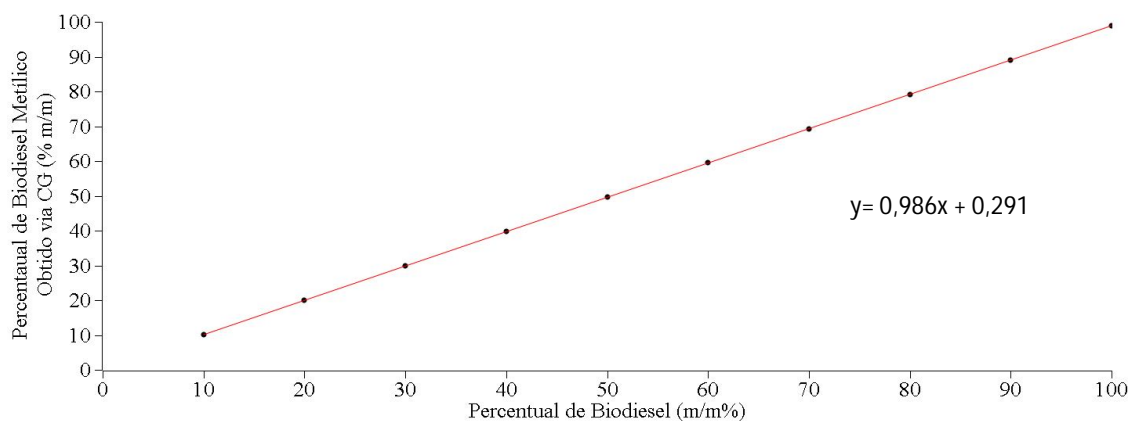


Figura 3.1: Percentual de ésteres metílicos em misturas binárias óleo de soja/biodiesel versus Percentual ésteres dessa mistura obtidos por GC.

Esta técnica é capaz de identificar e quantificar os alquil-ésteres existentes em uma amostra qualquer. Por apresentar esta relação linear, a GC é o método utilizado para quantificação dos ésteres metílicos ou etílicos nas diversas especificações internacionais de biodiesel (EN14110) e também foi considerada o método analítico padrão neste trabalho.

3.1.2. Resultados TG/DTG

As curvas TG para amostras de biodiesel puro, bem como das misturas binárias B60, em que a proporção é de 60% de biodiesel e 40% de óleo de soja, e B10 são apresentadas na figura 3.2A. Na figura 3.2B têm-se as derivadas de primeira ordem das curvas TG, chamadas aqui de DTG, das respectivas amostras. As perdas de massa correspondentes ao percentual de biodiesel e do óleo de soja que evaporaram, devido ao aquecimento, podem ser observadas a aproximadamente 300 °C e 420°C, respectivamente. O óleo de soja possui uma temperatura de vaporização maior (420 °C) que os ésteres alquílicos (300 °C) porque as moléculas deste último possuem uma massa molar média muito superior (cerca de 3 vezes maior).

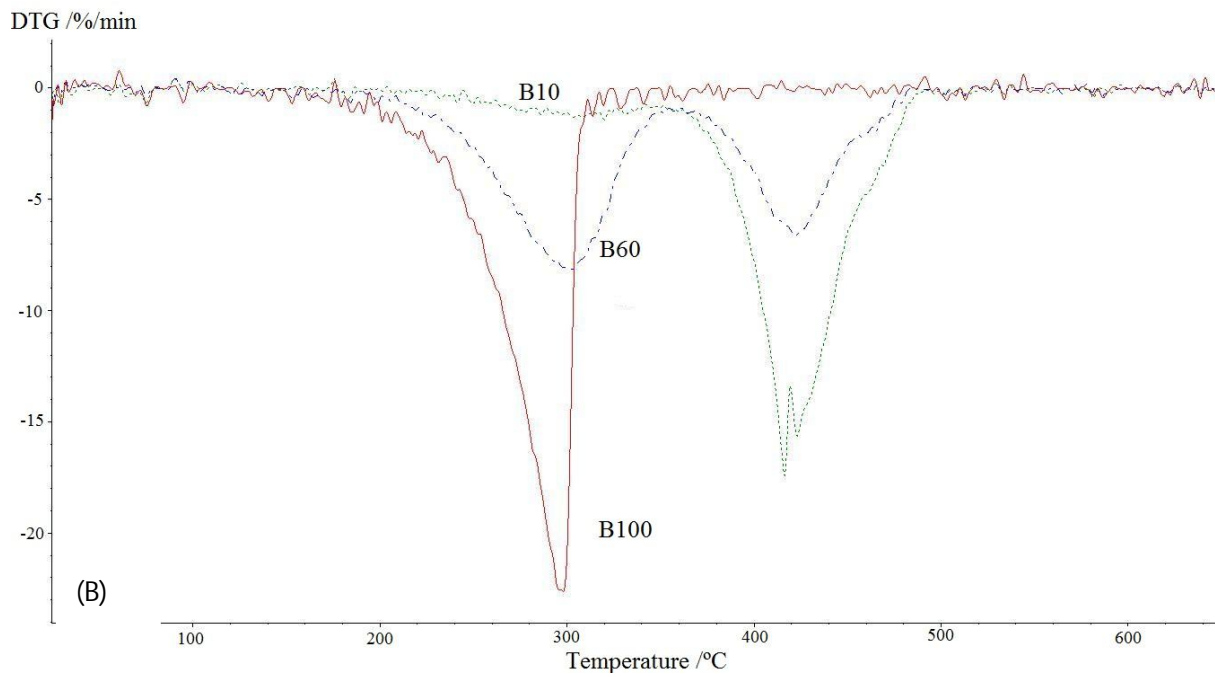
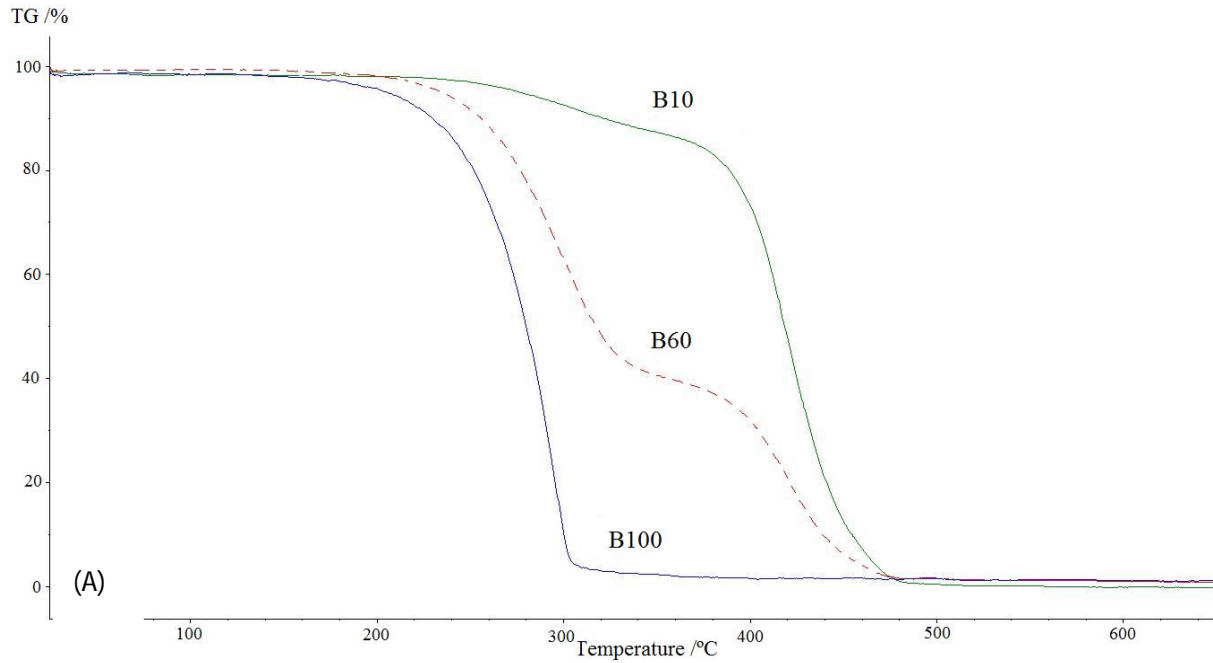


Figura 3.2: Sobreposição dos gráficos TG (A) e DTG (B) para diferentes misturas binárias biodiesel etílico / óleo de soja.

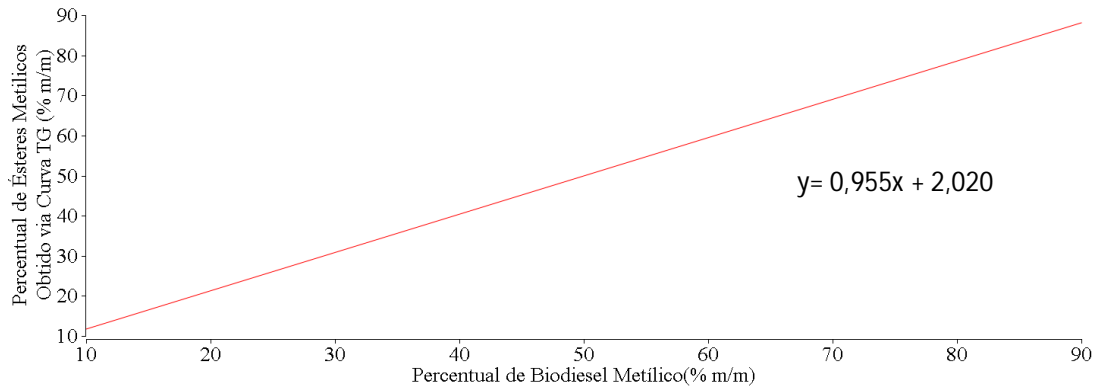


Figura 3.3: Percentual de ésteres metílicos obtidos por TGA em misturas binárias óleo de soja/biodiesel metílico em função do percentual de biodiesel utilizado (m/m) para preparo da mistura.

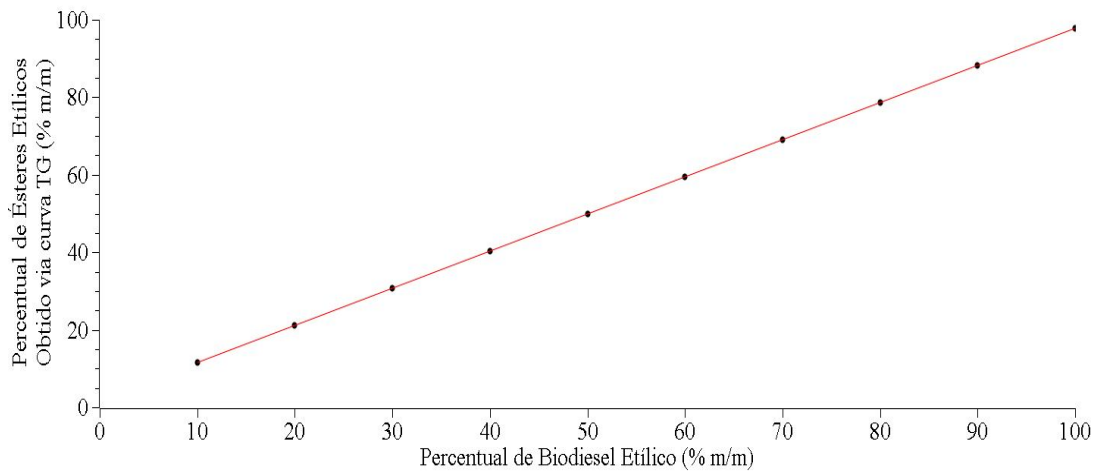


Figura 3.4: Percentual de ésteres etílicos em misturas binárias óleo de soja/biodiesel etílico versus Percentual de ésteres dessa mistura obtidos por TGA.

Como pode ser observado, as curvas analíticas das misturas binárias biodiesel de soja (rota metílica – Fig. 3.3 ou etílica- Fig. 3.4)/óleo de soja apresentam um comportamento linear, conforme equações apresentadas.

Ao comparar as figuras 3.3 e 3.4 e suas respectivas equações, observa-se que não existem diferenças significativas entre as duas retas. Os resultados sugerem que uma

curva analítica para biodiesel obtido por rota metílica poderá ser usada para quantificar amostras de biodiesel sintetizadas utilizando a rota etílica e vice-versa, sem erros significativos.

Na tabela 3.2 são apresentados os resultados das amostras sintetizadas em nosso grupo de pesquisas, tanto por catálise heterogênea (amostras A e B), quanto por catálise homogênea (amostra C) em que os teores de ésteres foram determinados por cromatografia gasosa (método de referência) e por TGA, para estudo comparativo. Quando foram testadas as amostras de "biodiesel" A e B obtidas a partir da síntese heterogênea, observou-se que o teor de ésteres metílicos obtido por TGA difere dos valores obtidos por GC, que é o nosso método padrão. Isto acontece, pelo fato da TGA não conseguir diferenciar os ácidos graxos e os intermediários dos ésteres alquílicos, monoglicerídeo e diglicerídeo, conforme também já foi relato por Priyanka Chand. Assim, a leitura equivalente ao teor de ésteres por TG não corresponde ao valor real, e sim a soma dos percentuais de ácidos graxos, intermediários da reação (mono e di-glicerídeos) e ésteres alquílicos, estes últimos, constituintes do biodiesel. Em especial, nos casos em que as sínteses tiveram baixas conversões, onde a quantidade de intermediários é relativamente grande, os erros chegaram a 55,8 % (amostra A). O erro cai substancialmente para a amostra B, em que o teor de ésteres etílicos sobe para aproximadamente 64%, minimizando assim o efeito dos intermediários. Acredita-se que para reações em que o tempo final de síntese já tenha sido atingido, ou seja, para analisar amostras em que se espera elevadas conversões, a termogravimetria poderá ser aplicada com êxito, tendo custos mais reduzidos que os da cromatografia a gás.

Tabela 3.2: Valores dos teores de biodiesel obtidos a partir das curvas resposta construída com dados de TGA e GC.

	Amostras	Percentual de	Percentual de	Diferença	Erro percentual /%
		biodiesel obtido por CG / m/m	biodiesel obtido por TGA / m/m	percentual entre os resultados obtido por TG e CG	
Reações incompletas	A	27,5	42,9	15,4	55,8
	B	59,2	64,1	4,9	8,2
	C	98,0	100,2	2,2	2,3
Misturas binárias	B70 Soja	69,9	69,1	0,8	1,1
	B30 Soja	28,6	27,9	0,7	2,4
	B70 Canola	69,5	67,5	2,0	2,8
	B30 Canola	29,8	30,3	0,5	1,8
	B70 Girassol	68,6	69,5	1,0	1,4
	B30 Girassol	29,4	30,3	0,9	3,1

No entanto, a termogravimetria apresentou grande eficiência para análise das misturas binárias de biodieseis de soja, canola e girassol com seus respectivos óleos de origem. Isso porque, nesses casos, não há a presença de intermediários permitindo um erro máximo de 3%. O mesmo fato foi observado ao analisar a amostra C, onde se observa um alto teor de ésteres alquílicos, e conseqüentemente, um baixo teor de mono e diglicerídeos.

A metodologia apresenta resultados confiáveis para misturas binárias óleo/biodiesel sendo adequada para análise de biodiesel adulterado com seu respectivo óleo.

É interessante observar também, na tabela 3.2, que a curva analítica construída para o sistema óleo/biodiesel de soja foi usada com êxito para outras oleaginosas (canola e girassol). Este resultado é relevante, especialmente para grupos que estudam diferentes oleaginosas em centros de pesquisas ou para unidades produtoras que processam diferentes oleaginosas, como no caso do Brasil, que dispõe de uma grande diversidade de plantas oleaginosas passíveis de uso para produção de biodiesel.

3.1.3. Resultados Obtidos por Viscosimetria - VA

Ao contrário das curvas obtidas por TG e GC, as curvas viscosimétricas não possuem comportamento linear, e sim exponencial, conforme apresentadas nas figuras 3.5 e 3.6 para os sistemas metílicos e etílicos, respectivamente. As curvas viscosimétricas mostram que a viscosidade é mais sensível a pequenas variações nas concentrações de biodiesel, ou seja, a viscosidade do biodiesel aumenta significativamente se houver uma contaminação com óleo não transesterificado.

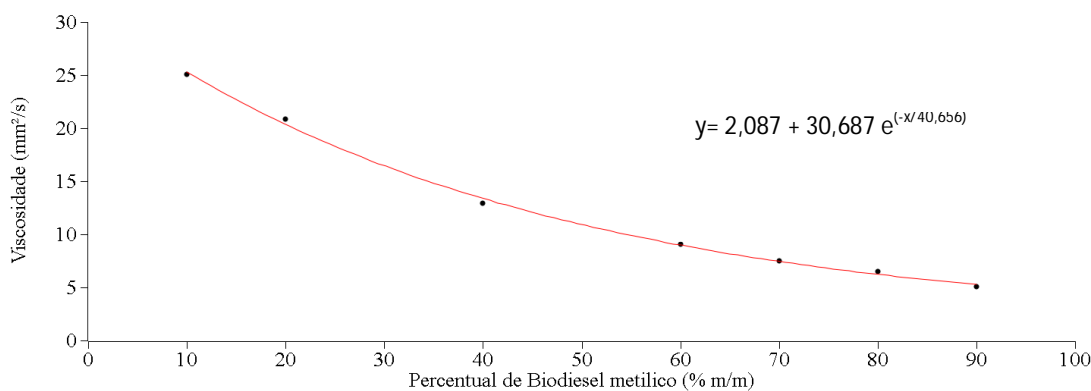


Figura 3.5: Viscosidade em função do teor de biodiesel de soja obtido via rota

metílica.

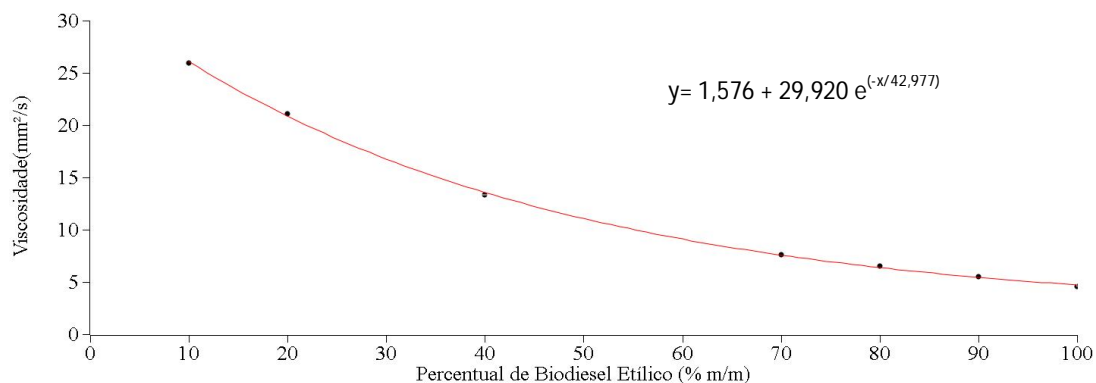


Figura 3.6: Viscosidade em função do teor de biodiesel de soja obtido via rota etílica.

Na tabela 3.3 são apresentados os resultados dos teores de ésteres para as amostras sintetizadas em nosso laboratório, bem como suas misturas binárias que foram analisadas por viscosimetria utilizando as respectivas curvas analíticas (Fig. 3.5 e 3.6). São também apresentados os teores obtidos pela cromatografia gasosa, considerada a metodologia de referência, para efeito comparativo.

Tabela 3.3: Valores dos teores de biodiesel obtidos a partir das curvas resposta construída com dados de VA e GC.

	Amostras	Percentual de biodiesel obtido por CG / m/m	Percentual de biodiesel obtido por VA / m/m	Diferença percentual entre os resultados obtido por VA e CG	Erro percentual/ %
Reações incompletas	A	27,53	26,5	1,03	3,7
	B	59,21	54,1	5,11	8,6
	C	97,95	103,79	5,84	5,9
Misturas binárias	B70 Soja	69,9	69,8	0,1	0,1
	B30 Soja	28,6	28,6	0,0	0,0
	B70 Canola	69,48	66,5	2,98	4,3
	B30 Canola	29,78	24	5,78	19,4
	B70 Girassol	68,57	68,1	0,47	0,7
	B30 Girassol	29,39	24,3	5,09	17,3

Ao avaliar os dados obtidos para a amostra de “biodiesel” de soja A pode-se observar que há uma concordância bem melhor entre os resultados obtidos por viscosimetria e CG, se comparados com os resultados obtidos por termogravimetria (tab. 3.2). Ou seja, os erros percentuais caíram substancialmente, passando de 58,8% para 3,7%. Isto significa que os intermediários não afetam os resultados da viscosimetria. Vale ressaltar que para a amostra “biodiesel” B, o erro ficou na faixa de 8%, similar ao apresentado pela termogravimetria.

A partir dos resultados apresentados na tabela 3.3, observa-se, também, que as misturas binárias de biodiesel de soja foram alisadas praticamente sem erros. Já os biodieseis de canola e de girassol, apresentam maior distorção em relação ao resultado obtido por cromatografia, isso porque, como se pode observar na tabela 3.1, as viscosidades dos óleos de girassol e canola são consideravelmente maiores (aproximadamente 37 mm²/s) que a viscosidade do óleo de soja (aproximadamente 31 mm²/s), que foi o óleo utilizado para a construção da curva analítica. Observa-se que houve uma boa concordância para as misturas que apresentam um grande percentual de biodiesel (B70), isso porque a viscosidade de diferentes biodieseis são próximas, cerca de 4 mm²/s. Para teores maiores de óleo (B30) os erros foram maiores exatamente devido a maior contribuição do óleo.

Desta forma, uma única curva analítica viscosimétrica poderá ser usada, no caso de diferentes oleaginosas, especialmente em misturas binárias quando a concentração de biodiesel for alta e/ou quando os óleos apresentarem viscosidades semelhantes ao óleo usado para construir a curva analítica.

Os resultados obtidos pela viscosimetria foram melhores que os obtidos por termogravimetria, e poderão ser usados, desde que a amostra tenha sido bem purificada, eliminando a presença de álcool e da glicerina.

Embora a cromatografia a gás seja a técnica mais seletiva e confiável, não é uma técnica tão rápida e facilmente disponível podendo ser substituída para monitoramento de processos in loco. Em nosso trabalho, algumas vezes, a viscosimetria não pode ser usada devido a não disponibilidade de volume suficiente de material para análise.

3.2. Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram concluir que a termogravimetria e a viscosimetria são métodos analíticos alternativos satisfatórios para quantificação do teor de ésteres em produtos de transesterificação de óleos ou na quantificação de biodiesel em misturas binárias biodiesel/óleo vegetal.

A análise termogravimétrica apresentou distorções consideráveis para as amostras em que houve baixa conversão de alquil-ésteres, devido à presença de intermediários (mono e diglicerídeos) e esta distorção parece ser maior, quanto menor for o teor de ésteres metílicos ou etílicos na amostra. No entanto, esta metodologia apresentou-se como uma ótima técnica analítica para a quantificação das amostras que apresentam elevados teores de ésteres em consequência de altas conversões e para as misturas binárias, em todas as faixas de concentrações. Conclui-se, também, que uma mesma curva analítica obtida por termogravimetria poderá ser usada para diferentes oleaginosas e para sistemas obtidos por rotas etílicas e metílicas, indistintamente.

A curva viscosimétrica permitiu menores erros se comparada com a curva obtida por termogravimetria para as várias faixas de concentração estudadas. Conclui-se, também, que poderá ser usada uma mesma curva analítica viscosimétrica para diferentes

oleaginosas, desde que os óleos apresentem viscosidades próximas. Para óleos de viscosidades diferentes, poderá ser usada uma mesma curva viscosimétrica analítica, desde que sejam analisadas amostras concentradas, isto é, com altos teores de ésteres alquílicos. Ressalta-se que a viscosimetria se mostrou particularmente interessante para análises preliminares em campo, por ser simples, rápida, portátil, barata e por não requerer elevado investimento ou custo operacional ou mão-de-obra especializada.

4- Caracterização dos Catalisadores ZnO comercial, ZnO nano, Ba/ZnO comercial e Ba/ZnO nano, Avaliação do Catalisador Ba/ZnO comercial Usando o Óleo de Macaúba como Matéria-prima e Testes Comparativos entre os catalisadores ZnO comercial, ZnO nano, Ba/ZnO comercial e Ba/ZnO nano

4.1- Caracterização dos Catalisadores

4.1.1- Óxido de Zinco Comercial

O óxido de zinco comercial da marca Synth, foi testado como catalisador na forma pura e como suporte para o bário. Para a avaliação da estabilidade térmica do ZnO comercial, após calcinação por 5 horas a 600 °C, foi feita uma análise térmica, conforme a mostra a figura 4.1.1.

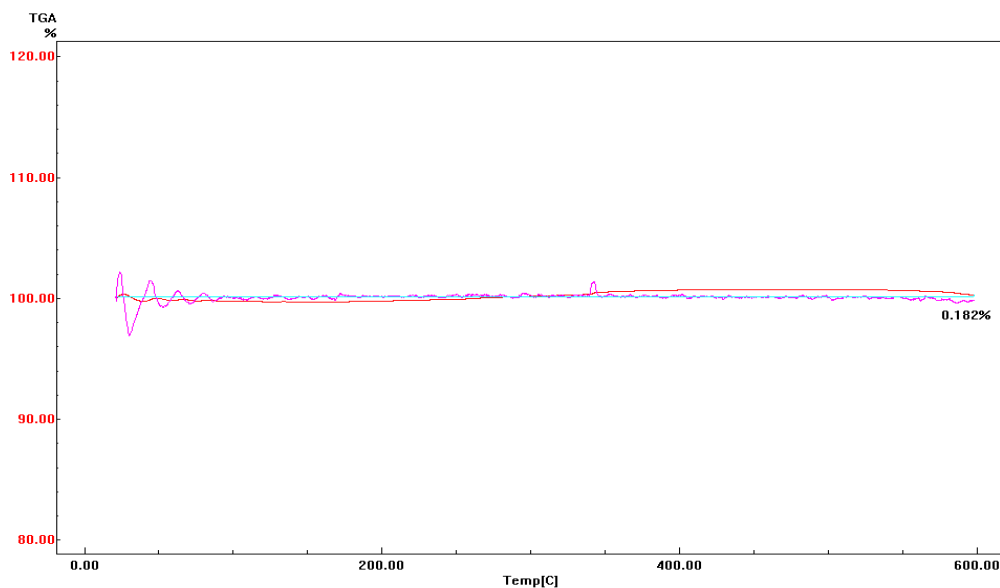


Figura 4.1.1: Análise térmica (TG/DTG) do ZnO comercial.

A análise termogravimétrica para ZnO comercial mostrou uma alta estabilidade até a temperatura de 600 °C, visto que não foram percebidas perdas de massa consideráveis até a temperatura analisada. Este fato pode ser explicado pela alta temperatura de decomposição do óxido de zinco, em torno de 2248 °C, e a alta pureza do ZnO comercial, acima de 99% em massa. Este resultado mostra que a 600 °C não haverá nenhuma degradação do ZnO, apenas a ativação térmica e que este catalisador se manterá estável quando utilizado.

A Difração de Raio-X para o ZnO comercial apresentou picos de difração nas posições 2θ iguais a: 31,8°; 34,3°; 36,2°; 47,5°; 56,5°; 62,8°; 66,2°; 67,9°; 69, 0°; 72,5; 76,9, que correspondem respectivamente as distâncias interplanares de: 2,82383 ´; 2,61101 ´; 2,48281 ´; 1,91472 ´; 1,62726 ´; 1,47957 ´; 1,40960 ´; 1,38095 ´; 1,36044 ´; 1,30376 ´; 1,23881 ´, conforme pode ser visto na figura 4.1.2. Segundo o banco de dados de Sawada (Sawada, 1996), os picos encontrados correspondem ao óxido de zinco no sistema cristalino hexagonal.

A análise quantitativa, usando o algoritmo de Rietveld obteve um percentual de 100% de óxido de zinco, confirmando o esperado por se tratar de um reagente comercial p.a.. Os parâmetros de rede encontrados para o sistema foram: a= 3,250; b= 3,250; c=5,206.

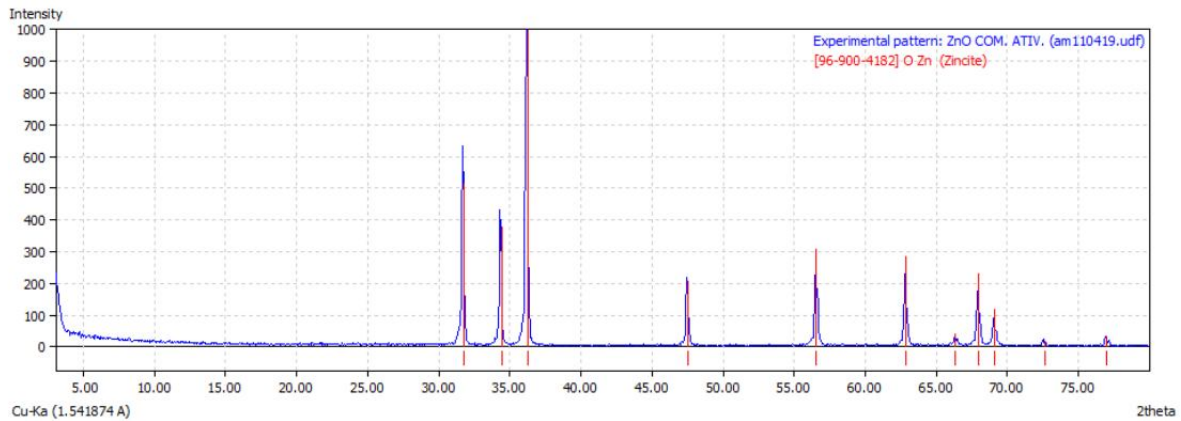


Figura 4.1.2: Difratoograma de raios X para o ZnO comercial.

A microscopia eletrônica de varredura, MEV, possibilitou uma estimativa do tamanho médio das partículas de ZnO comercial, que girou em torno de 200 nm, conforme pode ser observado na figura 4.1.3. Observa-se também uma homogeneidade tanto na forma quanto no tamanho das partículas.

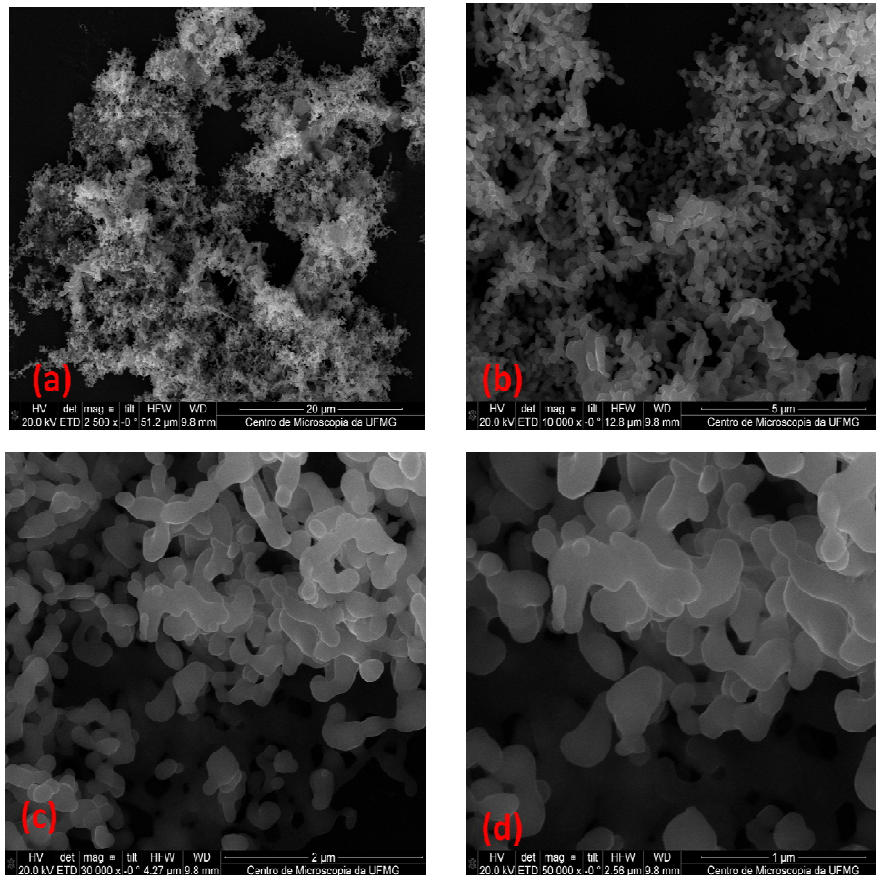


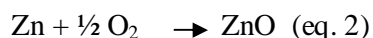
Figura 4.1.3: Micrografias obtidas por MEV do ZnO comercial após a calcinação a 600 °C por 5 horas, com os aumentos de 2500 x, 10000 x, 30000 x e 50000x.

4.1.2- Óxido de Zinco Obtido Através da Oxidação dos Nanofios de Zn

O óxido de zinco chamado aqui de nanoestruturado, ZnO nano, foi obtido através da oxidação dos nanofios de Zn metálico, preparados a partir da redução do ZnO pelo piche vegetal.

4.1.2.1- Caracterização dos Nanofios de Zn

O estudo termogravimétrico dos nanofios de Zn mostra um ganho de massa de aproximadamente 7%, a 600 °C, em relação à massa inicial. Como esta análise foi conduzida em atmosfera de ar, este ganho de massa se deve a oxidação do zinco metálico a óxido de zinco, conforme a equação abaixo:



Se a oxidação fosse completa, haveria um ganho de massa de 12 %; como o ganho foi de apenas 7%, estima-se que cerca de 58% da amostra sofreu oxidação e, conseqüentemente, 42 % se manteve como zinco metálico.

Observa-se também (figura 4.1.4) que há uma perda de massa significativa à temperatura de 650 °C. Apesar do ponto de ebulição do zinco metálico ser de 907 °C, pode-se atribuir esta perda de massa à evaporação do zinco metálico nanoestruturado, isto se deve, principalmente, ao fato de materiais nano-estruturados apresentarem características específicas, como o abaixamento do ponto de ebulição.

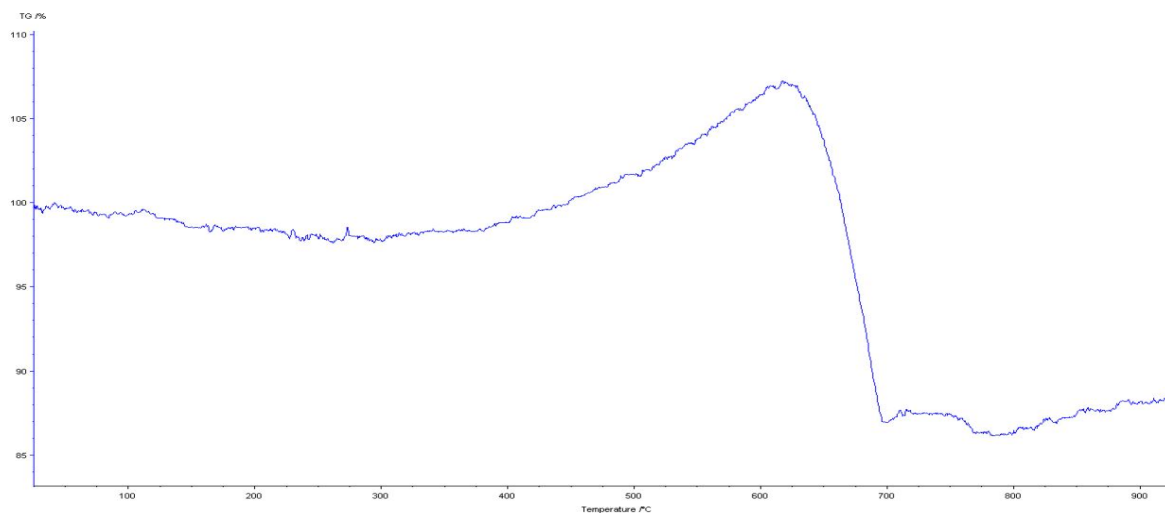


Figura 4.1.4: Curva TG dos nanofios de Zn em atmosfera de ar.

Convém ressaltar que o resultado da figura 4.1.4 mostra apenas que a oxidação dos nanofios pode ocorrer, porém não reflete o processo realizado para a síntese do catalisador ZnO nanoestruturado, pois na termobalança o tempo foi de aproximadamente 1 hora e no forno tubular, o tempo de oxidação foi de 3 horas.

A difração de raio-X para os nanofios de Zn apresenta picos nas posições 2θ iguais a: $36,1^\circ$; $39,0^\circ$; $43,1^\circ$; $54,2^\circ$; $70,0^\circ$; $70,6^\circ$ correspondendo respectivamente as distâncias de $2,47923 \text{ \AA}$; $2,31190 \text{ \AA}$; $2,09445 \text{ \AA}$; $1,68999 \text{ \AA}$; $1,34382 \text{ \AA}$; $1,33390 \text{ \AA}$ e $1,23798 \text{ \AA}$. (Sawada, 1996).

O estudo quantitativo do teor de Zn nano-estruturado, usando o algoritmo de Rietveld, mostrou um percentual de 100% de zinco no sistema hexagonal com os seguintes parâmetros de rede: $a=2,664$; $b= 2,664$; $c=4,948$. Este fato é particularmente interessante porque evidencia a alta estabilidade oxidativa dos nanofios de Zn, uma vez que a difração de

raios X não detectou a presença de ZnO na amostra analisada, pois era de se esperar que parte do zinco sofresse alguma reoxidação superficial.

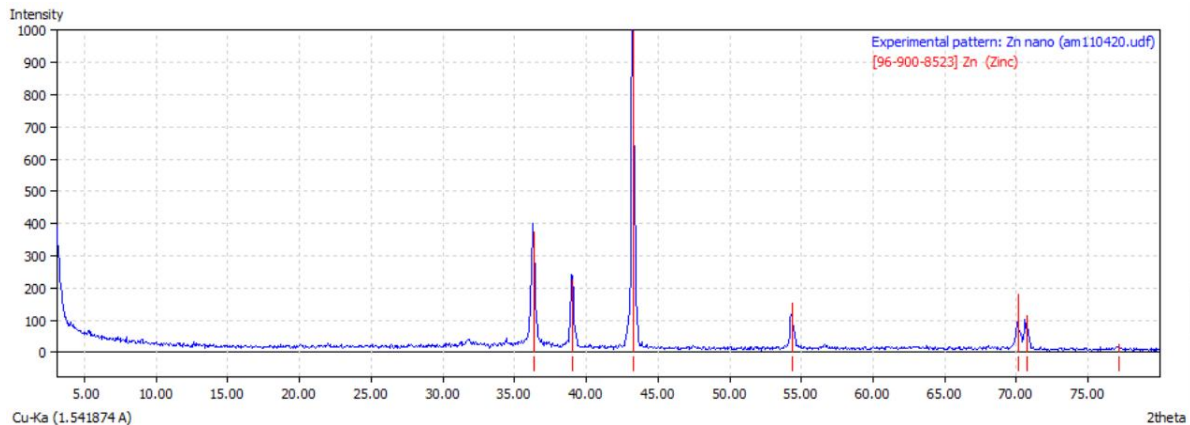


Figura 4.1.5: Difratograma dos nanofios de Zn produzidos.

As imagens obtidas por MEV para a amostra de nanofios de Zn obtidos pela redução do ZnO comercial assistida pela co-pirolise do piche vegetal mostra que o material está na forma de fios com diâmetros em escala nanométrica e comprimentos na ordem de micrômetros. Estes nanofios parecem ter crescido aleatoriamente formando grandes emaranhados com diâmetros variados. É importante observar também (figura 4.1.6) que o diâmetro do fio varia ao longo de sua extensão.

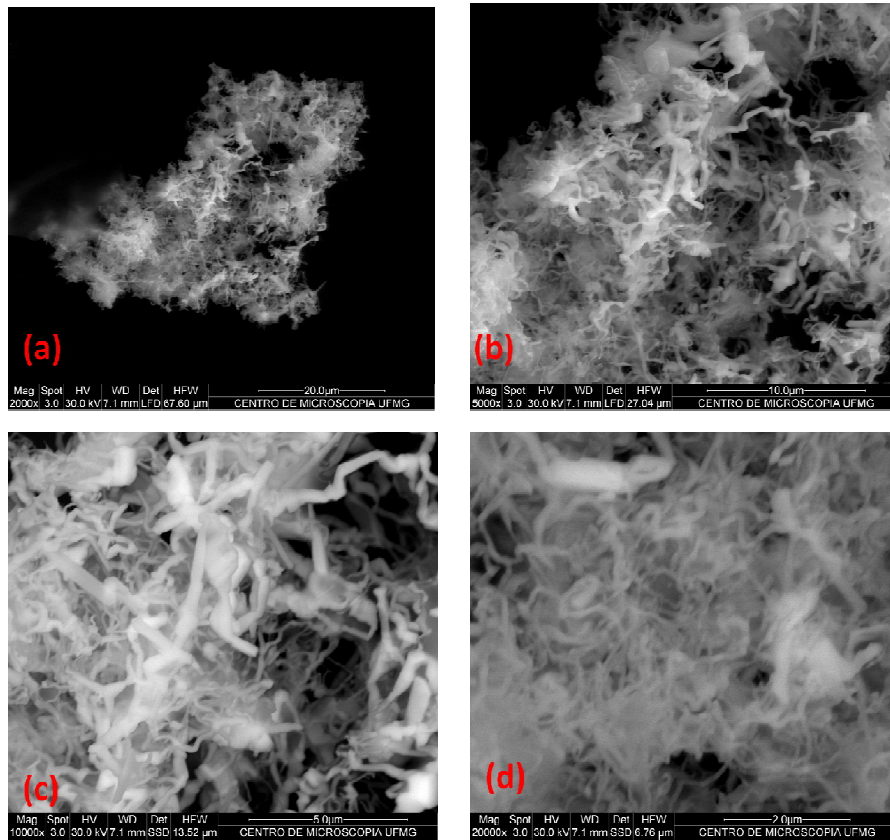


Figura 4.1.6: Micrografias obtidas por MEV de nanofios de zinco com os aumentos de: (a) 2000 x, (b) 5000 x, (c) 10000 x e (d) 20000 x.

4.1.2.2- Caracterização do ZnO Obtido Através da Oxidação dos Nanofios de Zinco Metálico

A curva termogravimétrica do ZnO obtida através da oxidação dos nanofios de Zn mostra uma alta estabilidade térmica, tal como pode ser observado na figura 4.1.7. Este fato é particularmente importante, pois é um indicativo de que o processo de oxidação dos nanofios de zinco foi eficiente, uma vez que até a temperatura de 950 °C ($T_{eb, Zn} = 907 \text{ °C}$) não foi observada perda de massa na amostra analisada. Deve-se lembrar que a oxidação dos

nanofios se deu em forno tubular, a 300 °C, por 3 horas, em atmosfera oxidante, conforme descrito no capítulo 2, item 2.2.2.2.

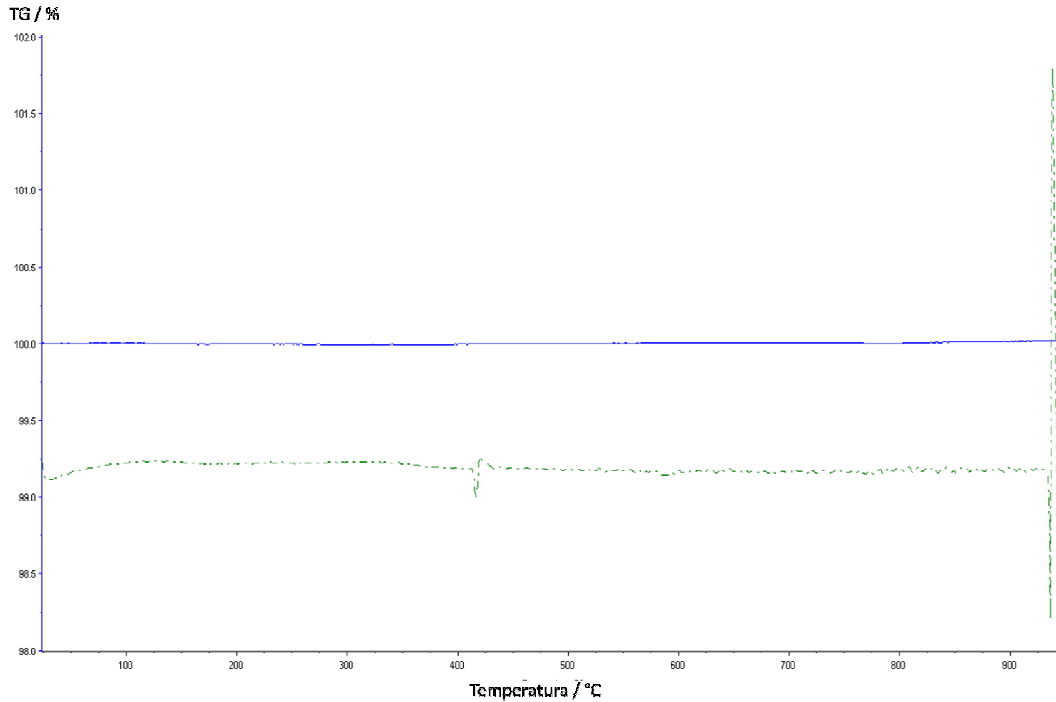


Figura 4.1.7: Curvas TG e DTG do ZnO obtido através da oxidação dos nanofios de Zn.

O difratograma de raios X para o ZnO nanoestruturado, apresenta picos nas posições 2θ : 31,8°; 34,3°; 36,1°; 47,5°; 53,6°; 62,9°; 66,2°; 68,9°; 69,1°; 72,5°; 77,0°; com as respectivas distâncias d : 2,81016 Å; 2,59876 Å; 2,47240 Å; 2,29438 Å; 1,90893 Å; 1,62417 Å; 1,47643 Å; 1,40705 Å; 1,37822 Å; 1,35848 Å; 1,30164 Å e 1,23694 Å correspondendo aos picos característicos do ZnO. Os picos característicos do Zn aparecem nas posições 2θ : 36,1°; 39,2°; 43,2°; 54,2° correspondendo as distâncias de 2,47240 Å; 2,29438 Å; 2,09186 Å e 1,68858 Å.

O método de Rietveld, como pressuposto anteriormente através da análise termogravimétrica, revelou um alto percentual de oxidação dos nanofios de zinco tendo encontrado 98,27 % de ZnO, cujos parâmetros de rede são $a = 3,249$, $b = 3,249$, $c = 5,205$ e apenas 1,72% de Zn, com os parâmetros $a = 2,616$, $b = 2,616$ e $c = 4,891$, ambos pertencentes ao sistema cristalino hexagonal. Este resultado mostra a boa eficiência do processo de oxidação em forno tubular, objetivando a produção do ZnO nanoestruturado.

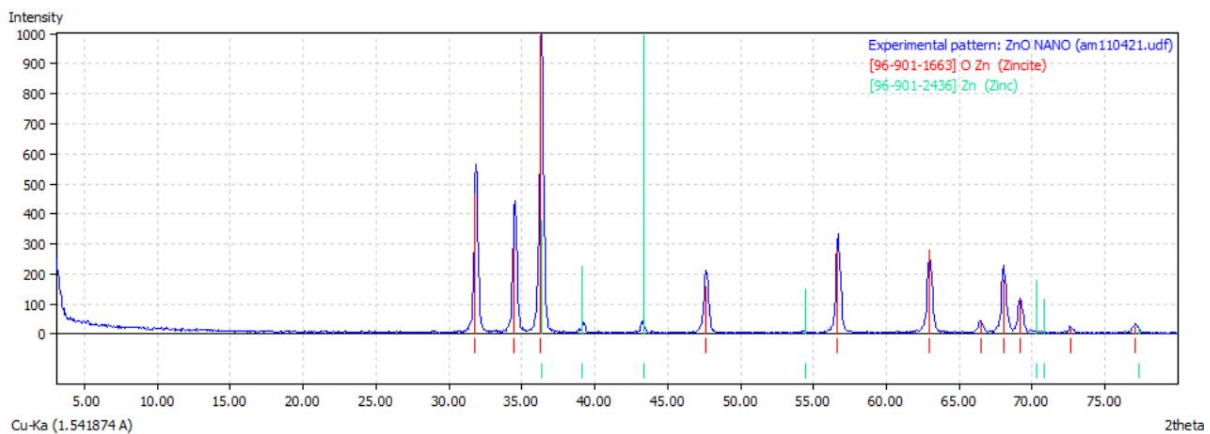


Figura 4.1.8: Difratoograma do ZnO nanoestruturado.

As micrografias obtidas por MEV para o ZnO nano mostram que a estrutura de nanofios não foi conservada após o processo de calcinação, apresentado um aspecto visual similar ao ZnO comercial. O ZnO obtido pela oxidação dos nanofios de zinco apresenta uma heterogeneidade maior que a do ZnO comercial, com partículas da ordem de 200 a 400 nm, conforme pode ser observado na figura 4.1.9.

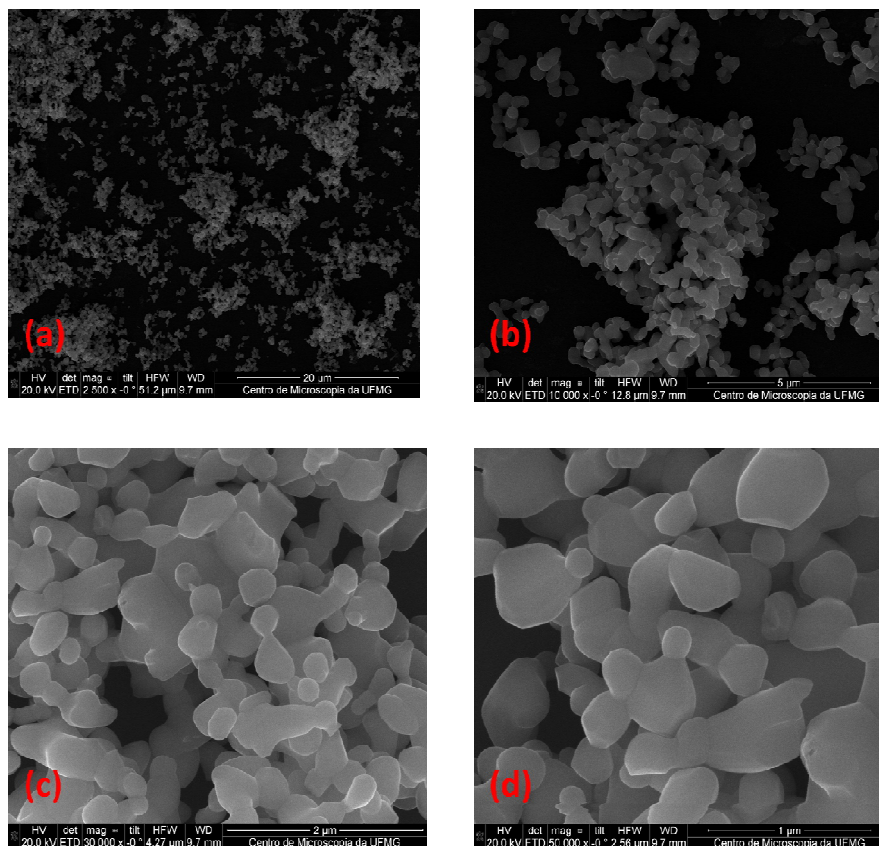


Figura 4.1.9: Micrografias do ZnO obtido através da oxidação dos nanofios de Zn.

Este é um resultado ruim, uma vez que este material parece ter área superficial menor e estrutura mais compacta que o ZnO comercial, o que deverá afetar negativamente seu desempenho como catalisador.

4.1.3- Catalisador Ba/ZnO Comercial

Neste item serão apresentados os resultados do catalisador Ba/ZnO comercial, obtido conforme procedimento descrito no item 2.2.1. Como o nitrato de bário deve se degradar a 590 °C, espera-se que o bário se ligue ao ZnO, sob a forma de BaCO₃, devendo então atuar como sítio básico do catalisador heterogêneo.

A análise termogravimétrica do catalisador, aqui chamado de Ba/ZnO comercial, preparado a partir do ZnO comercial, apresenta uma alta estabilidade térmica até 600 °C, temperatura a qual o catalisador foi calcinado, perdendo apenas 0,348% em massa.

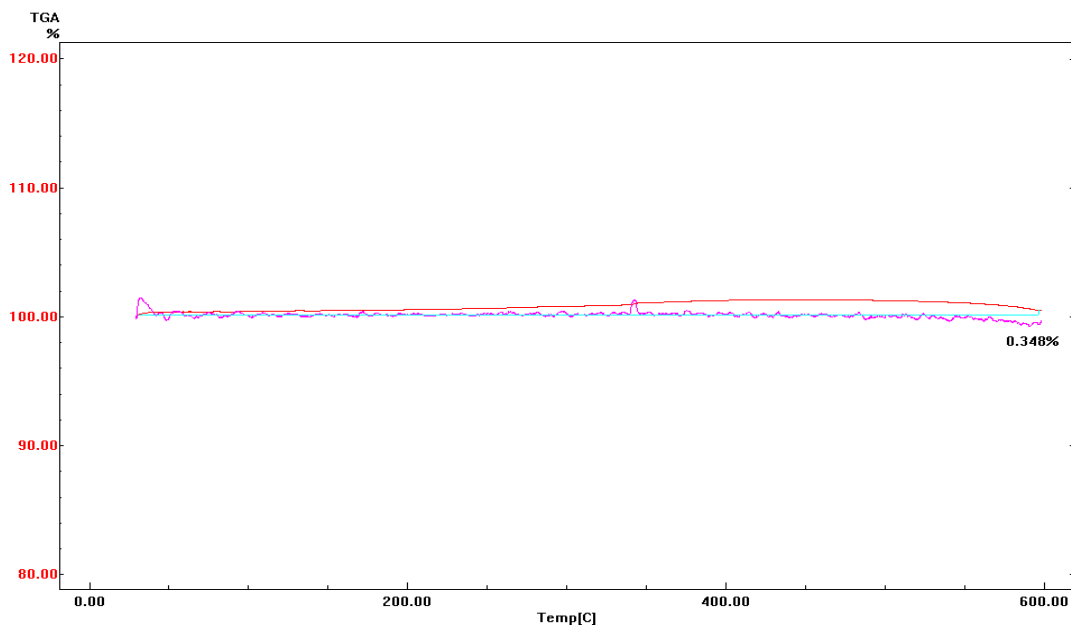


Figura 4.1.10: Curva termogravimétrica para o catalisador Ba/ZnO comercial calcinado.

O resultado obtido via TG indica que não há nitrato de bário em grande quantidade no catalisador Ba/ZnO comercial.

O difratograma de raios X para o catalisador Ba/ZnO comercial apresentaram picos nas posições 2θ característicos de três compostos distintos: Óxido de zinco, nitrato de bário e carbonato de bário, conforme mostra a figura 4.1.11.

O aparecimento do carbonato de bário pode ser explicado pela decomposição do nitrato de bário a óxido de bário durante o processo de calcinação a 600 °C e, como a calcinação foi feita em atmosfera de ar, houve uma posterior absorção de dióxido de carbono, conforme mostram as equações químicas abaixo.

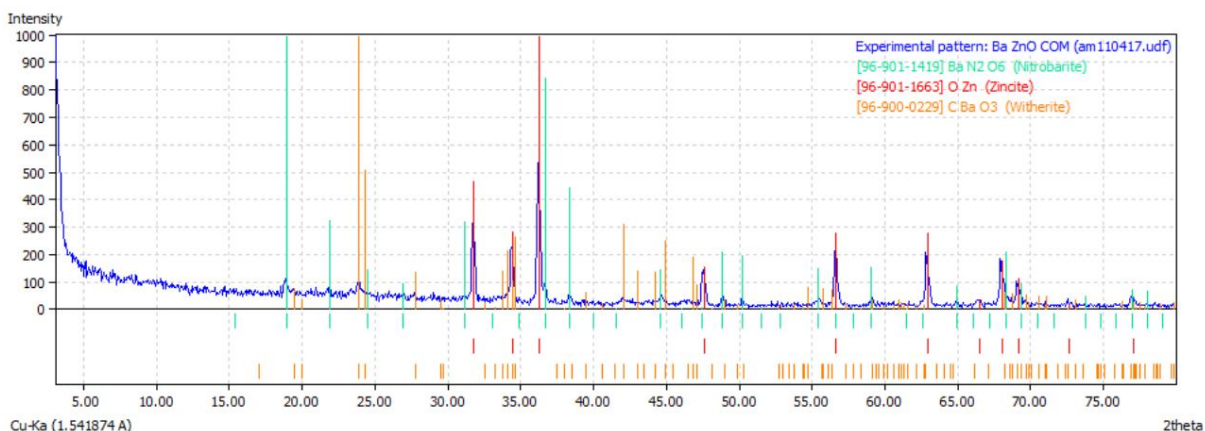
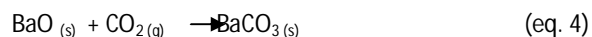
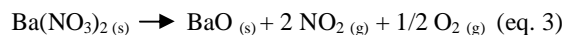


Figura 4.1.11: Difratoograma do catalisador Ba/ZnO.

A fase do óxido de bário não pode ser detectada no difratograma da figura 4.1.11, porém, este composto já foi reportado por outros autores (Xie, W, *et al*: 2007). Acredita-se que traços de BaO estejam bem dispersos no suporte do catalisador de tal maneira que a DRX não conseguiu detectá-lo (Xie, W, *et al*: 2007).

Acredita-se, também, que o ZnO funcione como um suporte e que o sítio catalítico seja o BaCO₃ (Xie, W, *et al*: 2007). A partir dos dados do difratograma para a amostra do catalisador Ba/ZnO comercial, pode-se concluir também que o nitrato de bário não foi

totalmente decomposto em óxido de bário, já que o mesmo foi detectado pela difração de raios X (Figura 4.1.11).

As imagens obtidas por MEV para este catalisador, revelam uma alta heterogeneidade tanto no tamanho, com variações de tamanho da ordem de 3 μm a centenas de nanômetros, quanto na forma das partículas da amostra do catalisador Ba/ZnO comercial.

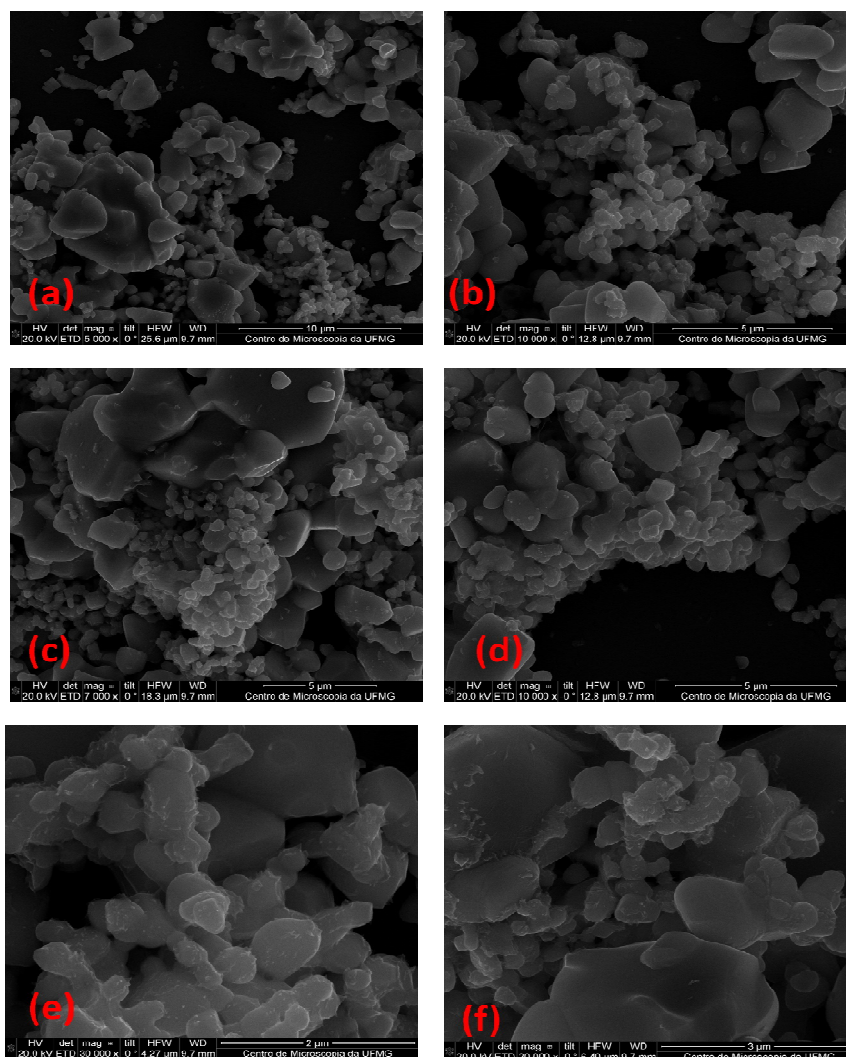


Figura 4.1.12: Micrografias do catalisador Ba/ZnO comercial com os aumentos de (a) 5000 x, (b) 10000 x, (c) 7000 x, (d) 10000 x, (e) 30000 x e (f) 20000 x.

4.1.4- Catalisador Ba/ZnO Nanoestruturado

Os resultados apresentados neste item referem-se ao ZnO obtido através da oxidação dos nanofios de Zn, que posteriormente foi impregnado com nitrato de bário e posteriormente calcinado, conforme descrito na parte experimental (cap. 2, item 2.2.2.3)

A análise térmica para o catalisador Ba/ZnO nanoestruturado parece mostrar uma estabilidade, contudo, a qualidade da curva não está satisfatória, posto que observa-se uma grande quantidade de ruído na linha base.

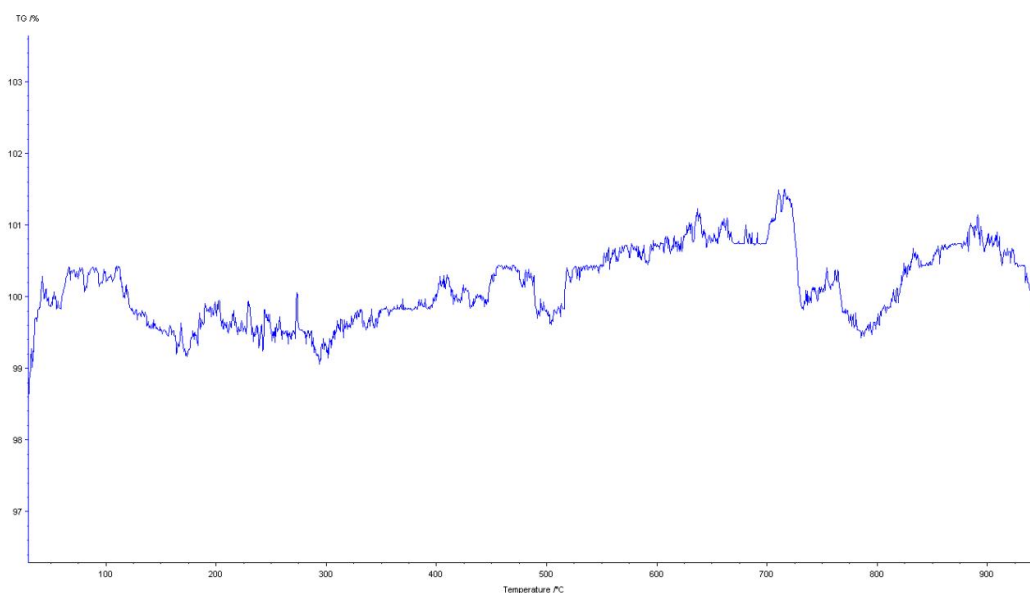


Figura 4.1.13: Análise termogravimétrica do catalisador Ba/ZnO nano-estruturado.

A difração de raios X identificou picos característicos de Zn, ZnO e BaCO₃. Segundo a metodologia de Rietveld, estes compostos estão, respectivamente, nas seguintes proporções: 2,85%, 81,92% e 15,23%. Os parâmetros de rede calculados para a fase de Zn foram: a= 2,701; b= 2,701; c= 5,015; para a fase de ZnO os parâmetros foram a= 3,253; b= 3,253; c= 5,209; e, finalmente, para a fase de BaCO₃

foram encontradas as seguintes constantes $a = 5,277$, $b = 8,834$ e $c = 6,404$, sendo os dois primeiros do sistema hexagonal e o último, pertencente ao sistema ortorrômbico.

A partir do difratograma da figura 4.1.14 também é possível concluir que houve a decomposição de todo o nitrato de bário, o que deu origem, após a absorção do CO_2 atmosférico, ao carbonato de bário, uma vez que não foi detectado indícios de nitrato de bário na amostra.

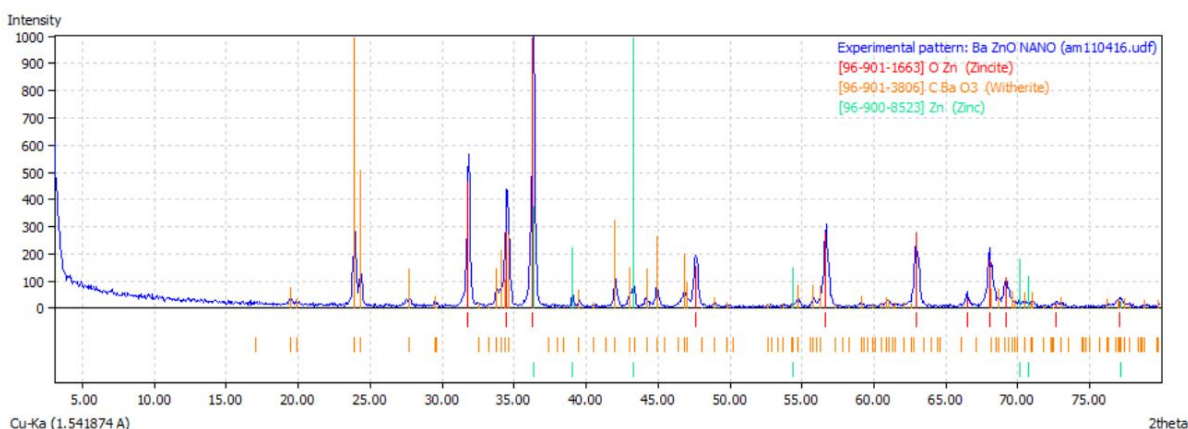


Figura 4.1.14: Difratograma do catalisador Ba/ZnO nanoestruturado.

As micrografias obtidas por MEV mostram partículas de diferentes tamanhos e formas para este material. É possível observar também que as partículas que compõem o catalisador apresentam as extremidades arredondadas. Quando comparados ao catalisador Ba/ZnO comercial, o análogo nano apresenta menor heterogeneidade em relação ao tamanho de partícula, com partículas variando de $1\mu\text{m}$ a 200 nm. Observa-se também que houve sinterização das partículas com formação de poros de diâmetros em torno de 300 nm.

Ao comparar as figuras 4.1.12 e 4.1.15, especialmente as e) e f), observa-se que quando se usou o ZnO comercial obteve-se partículas menores, podendo refletir em área superficial maior e maior eficiência catalítica, ao contrário do que se esperava.

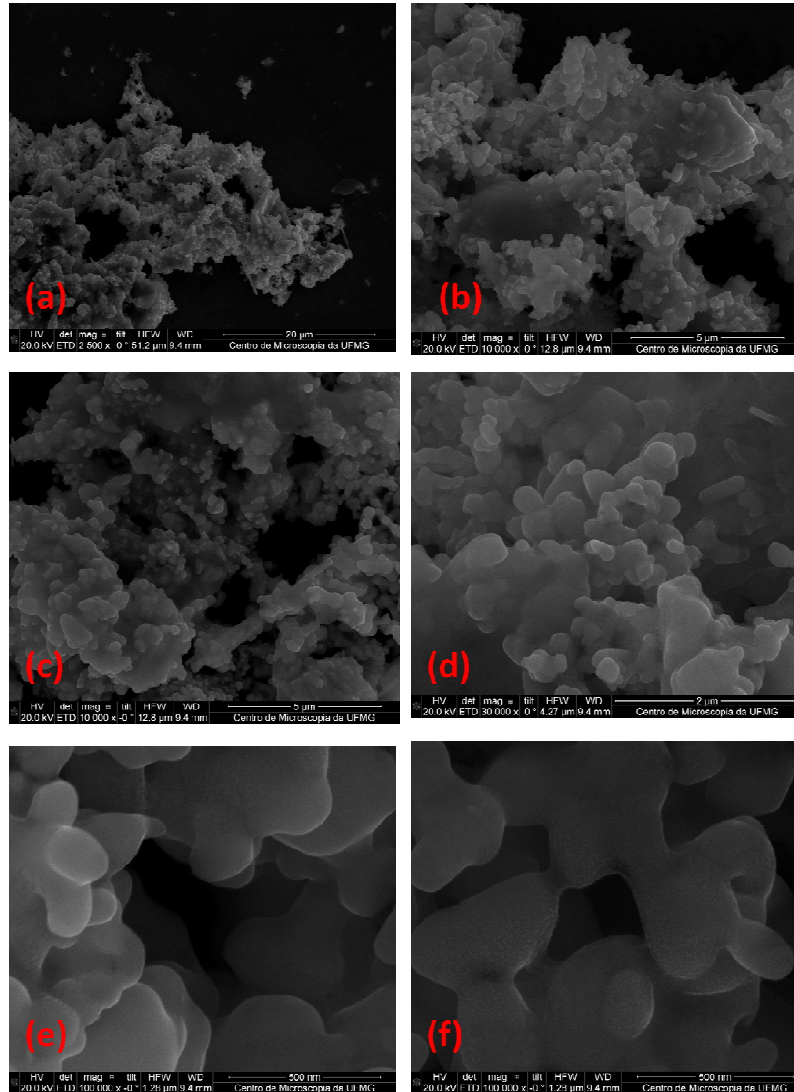


Figura 4.1.15: Micrografias do catalisador Ba/ZnO nano com os aumentos de (a) 5000 x, (b) 10000 x, (c) 7000 x, (d)10000 x, (e) 30000 x e (f) 20000 x.

4.2- Reações de transesterificação do óleo de macaúba com metanol usando o catalisador Ba/ZnO comercial.

O óleo de macaúba foi utilizado neste trabalho por ser uma matéria-prima extremamente promissora, uma vez que pode produzir até 25% m/m de óleo através da prensagem do fruto. O óleo utilizado apresentou uma viscosidade de 39,8 mm²/s, a 40 °C (medida obtida em nosso laboratório, sob as mesmas condições em que foram construídas as curvas de viscosidade), acidez de 0,13 % m/m, massa molar média de 866 g.mol⁻¹, densidade de 0,9194 g.cm⁻³ (Rettore, R.P; Martins, H.: 1983). Este óleo foi obtido pelo grupo de pesquisas da professora Maria Helena Cano, do Departamento de Engenharia Química da UFMG.

As sínteses foram realizadas segundo procedimento descrito no item 2.3, do capítulo 2 desta dissertação.

Para estudar o efeito do tempo na reação de transesterificação, foram feitas sínteses, sob refluxo, com concentrações fixas de catalisadores de 1% e 5% em relação à massa de óleo de macaúba mantendo a proporção óleo: álcool de 1:12, utilizando metanol. Os resultados estão apresentados nas figuras 4.2.1 e 4.2.2.

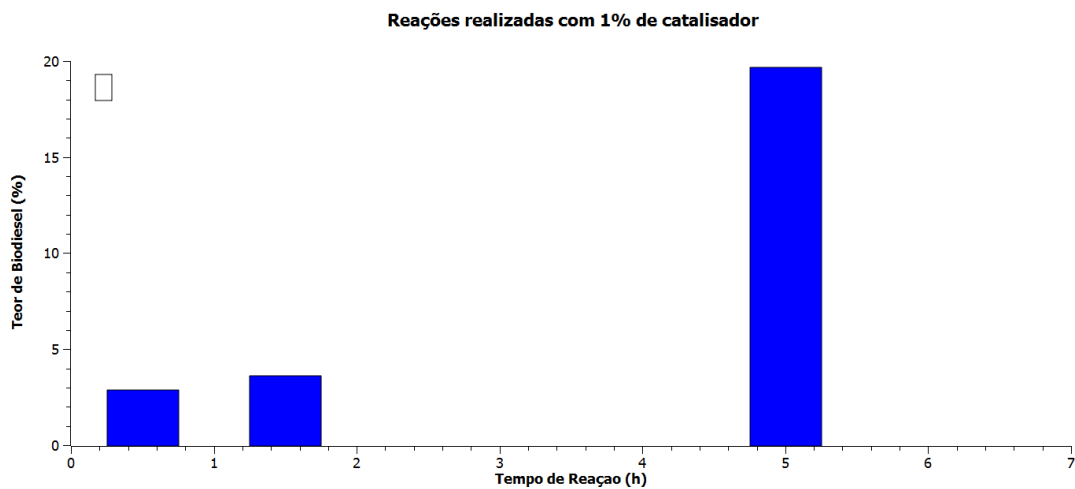


Figura 4.2.1: Percentual de biodiesel em função do tempo de reação para sínteses feitas com 1% do catalisador Ba/ZnO_{com} em relação à massa de óleo de macaúba, razão molar óleo: metanol de 1:12, sob refluxo.

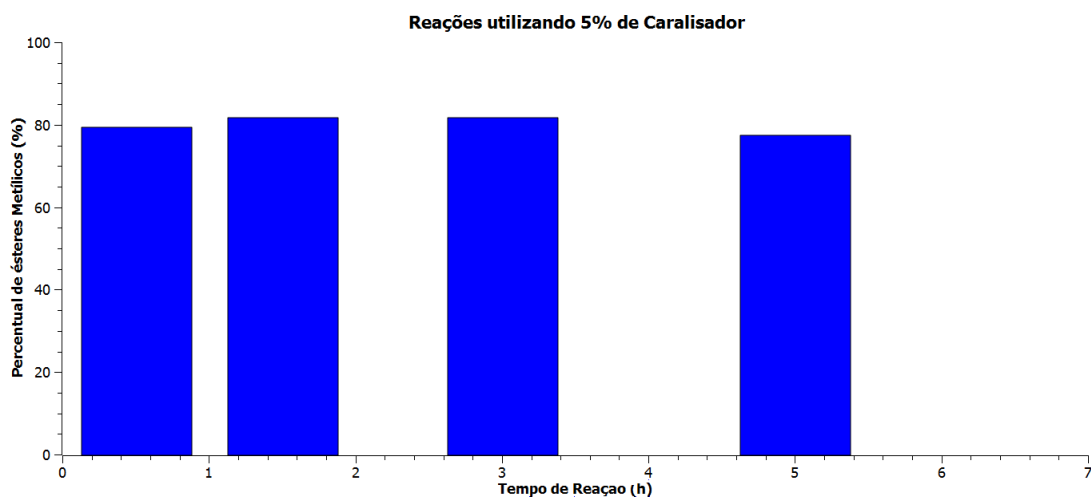


Figura 4.2.2: Teor de biodiesel em função do tempo de reação para sínteses feitas com 5% do catalisador Ba/ZnO_{com} em relação à massa de óleo de macaúba, sob refluxo, razão óleo: metanol de 1:12.

A partir da análise do gráfico da figura 4.2.1, nota-se que o tempo de reação influenciou significativamente na conversão em ésteres metílicos obtendo-se valores de

conversão de 2,87; 3,63 e 19,66% para 0,5; 1,5 e 5 horas respectivamente. Este resultado é importante porque indica que quando usamos 1% de catalisador temos um teor de biodiesel próximo de 5% para 1,5 horas de reação (figura 4.2.1), este teor se eleva para 19%, caso o tempo de reação aumente para 5 horas. Assim, para que se tenha uma conversão de 96%, o tempo deverá ser muito elevado, da ordem de 16 horas (tempo estimado por extrapolação), justificando assim o uso de maiores teores de catalisador.

Para altas concentrações do catalisador Ba/ZnO_{com} , o tempo não parece exercer influência significativa, como pode ser observado na figura 4.2.2, uma vez que para diferentes tempos de reação o teor de ésteres metílicos ficou em $(80 \pm 2)\%$. Desta forma, pode-se concluir que o efeito de concentração do catalisador Ba/ZnO_{com} se sobrepõe ao efeito do tempo nas reações de transesterificação estudadas.

Outro parâmetro importante para a síntese de biodiesel é a quantidade de catalisador necessária para que haja a maior conversão possível de triglicerídeos em ésteres alquílicos. Para tal, foram feitas sínteses para a obtenção de biodiesel usando óleo de macaúba a uma razão molar óleo/metanol de 1:12 sob refluxo por 1,5 horas, onde o percentual de catalisador foi variado de 1 a 8% em relação a massa de óleo e os teores de ésteres alquílicos convertidos no processo de transesterificação foram quantificados por cromatografia a gás, viscosimetria e RMN de 1H . Uma curva de percentual de ésteres alquílicos em função do percentual do catalisador Ba/ZnO_{com} utilizado na síntese foi construída para investigar a quantidade ótima de catalisador para a reação de transesterificação (figura 4.2.3).

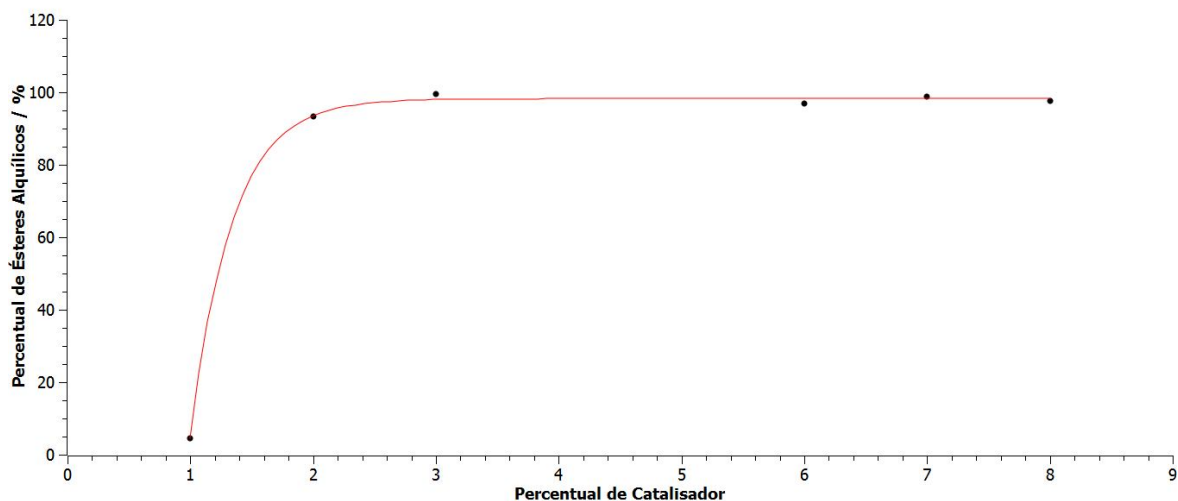


Figura 4.2.3: Percentual de ésteres alquílicos em função do percentual do catalisador Ba/ZnO_{com} utilizado na transesterificação do óleo de polpa de macaúba_ rota metflica, sob refluxo, por 1,5 horas.

Analisando a curva da figura 4.2.3, percebe-se que a quantidade de catalisador exerce grande influência na conversão de triglicerídeos em ésteres alquílicos para baixas concentrações do mesmo. No entanto, quando utilizamos um percentual de catalisador maior que 3% em relação à massa de óleo, a quantidade de catalisador parece não influenciar significativamente na reação de transesterificação. Desta forma, pode-se concluir que o ponto ótimo de ação catalítica para o catalisador Ba/ZnO comercial está em 3% em relação à massa do óleo de macaúba, quando a reação ocorre por 1,5 horas e sob refluxo.

Como já discutido no capítulo 3, a medida de viscosidade é um excelente método para a quantificação do teor de biodiesel após a reação de transesterificação. Esta propriedade cai exponencialmente quando se aumenta o teor de biodiesel na mistura reacional, não apresentando sensibilidade a quantidade de intermediários formados durante a síntese. Objetivando investigar o comportamento desta propriedade

em relação ao percentual de catalisador utilizado na síntese, foi construída uma curva de viscosidade em função do percentual de catalisador usado na reação transesterificação. Nesta curva, como previsto, a viscosidade apresenta um comportamento exponencial, tendo maior sensibilidade a baixas concentrações de catalisador, onde se observou menor conversão de biodiesel, e apresentando comportamento praticamente constante em percentuais de catalisadores superiores a 2%, o que está coerente com a curva da figura 4.2.3.

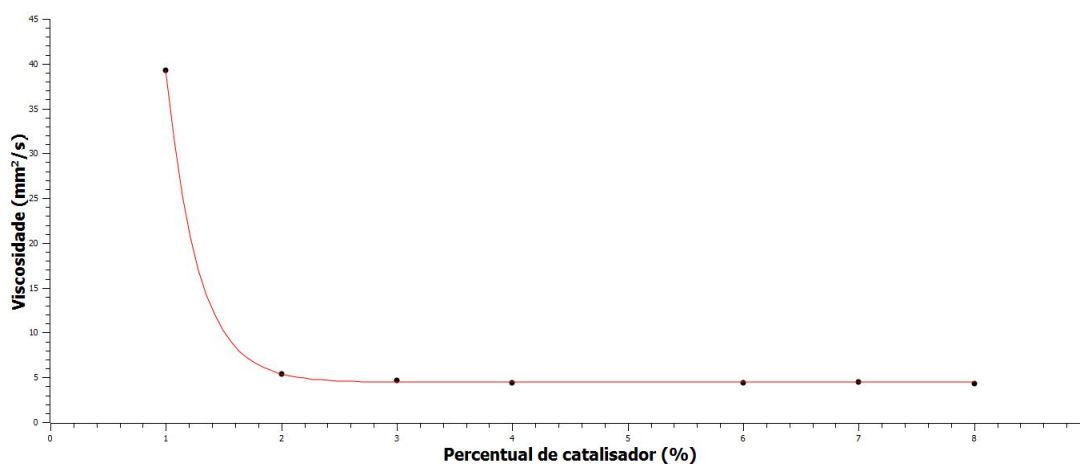


Figura 4.2.4: Viscosidade dos produtos de transesterificação do óleo de macaúba em função do percentual de catalisador, para reação sob refluxo, por 1,5 horas.

A figura 4.2.4 ilustra mais uma vez como a viscosimetria pode ser uma ferramenta importante para o monitoramento de uma reação de transesterificação de óleos.

Na figura 4.2.5 são apresentadas as curvas TG em atmosfera de nitrogênio dos ésteres metílicos da reação de transesterificação do óleo de polpa de macaúba, sob refluxo, por 1,5 horas.

Estas curvas termogravimétricas (figura 4.2.5) apresentam perdas de massa em duas regiões: 300 e 450 °C, correspondendo respectivamente às perdas de biodiesel e óleo de macaúba. A partir destas curvas, observa-se que os produtos de sínteses em que foram utilizados o percentual de catalisador de 2 e 3% apresentaram alta conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos. Desta forma, pode-se dizer que o ponto ótimo de catalisador está em 3 %, posto que, em concentrações a partir de 3% de catalisador não se observa perda de massa em temperaturas próximas a 450 °C, típicas para o óleo de macaúba.

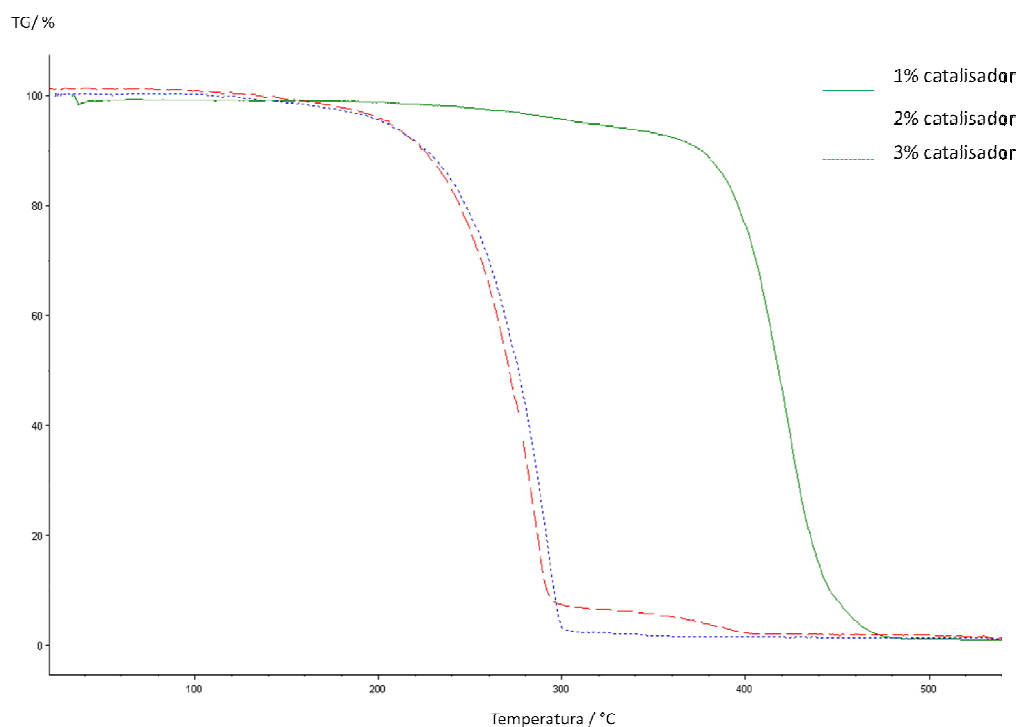


Figura 4.2.5: Curvas TG (atmosfera de N₂) dos produtos de síntese onde foram usados 1, 2 e 3 % de catalisador, refluxo, tempo de 1,5 horas, razão molar óleo: metanol de 1:12.

A figura 4.2.5 também ilustra, mais uma vez, como a termogravimetria pode ser uma ferramenta analítica útil para o acompanhamento das reações de transesterificação.

Como o $\text{Ba/ZnO}_{\text{comercial}}$ é um catalisador suportado, uma característica importante a ser analisada é a lixiviação do elemento bário. Para tal, foram feitas medidas de Fluorescência de Raios X para identificar a presença do elemento químico bário em produtos de síntese em que foram utilizados 1, 3 e 8% do catalisador Ba/ZnO comercial. As medidas de intensidade estão mostradas no gráfico da figura 4.2.6.

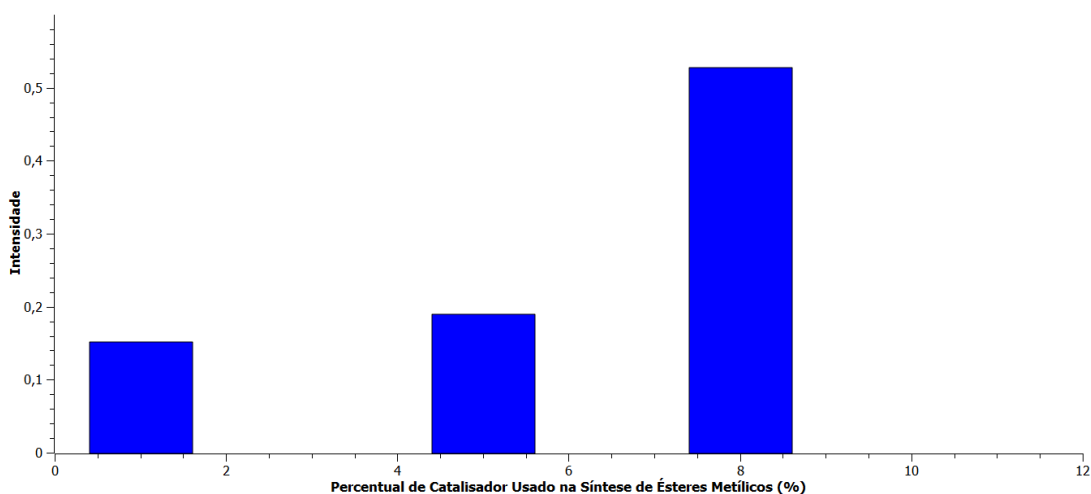


Figura 4.2.6: Intensidade fornecida pela Fluorescência de raios X.

As intensidades fornecidas pela Fluorescência de Raios X, mostradas na figura 4.2.6, são diretamente proporcionais a concentração do elemento bário na amostra analisada, embora não se tenha uma análise quantitativa, pois não foi feita uma curva analítica. Diante disto, é necessário dar prosseguimento ao trabalho para avaliar melhor a lixiviação do bário, através da quantificação exata do teor de bário no meio reacional. Contudo é possível concluir

que, pelo menos parte do bário está sendo lixiviado do suporte ZnO e que a concentração de bário aumenta a medida em que se aumenta o percentual de catalisador utilizado na síntese.

A lixiviação do bário sugere que pelo menos parte da síntese esteja ocorrendo via catálise homogênea, o que não é desejável, pois aumentarão teor deste metal no produto, implicando em todos os tratamentos de purificação dos resíduos aquosos.

4.3- Testes comparativos para averiguar a eficiência dos catalisadores ZnO comercial, ZnO nano, Ba/ZnO comercial e Ba/ZnO nano.

O uso de catalisadores nanoestruturados tem sido de grande interesse, pois estes normalmente possuem área superficial maior e, portanto, maior atividade específica. No caso de óleos vegetais, que são moléculas grandes, nem todos os catalisadores nanoestruturados são adequados, pois estes podem ter sítios ativos inacessíveis, caso estes estejam dentro de poros menores que as moléculas do óleo, inviabilizando a etapa de difusão dos reagentes até o sítio ativo e a adsorção dos mesmos.

Neste trabalho o ZnO nano, obtido pela oxidação de nanofios de zinco metálico, também foi dopado com nitrato de bário, calcinado e testado para a reação de transesterificação dos triglicerídeos provenientes do óleo de soja visando produzir ésteres metílicos usado a razão molar óleo: metanol de 1:12 sob refluxo e utilizando um percentual de catalisador de 3% m/m em relação a massa de óleo utilizada na síntese.

Foram utilizados os catalisadores Ba/ZnO nano, Ba/ZnO comercial, além do ZnO comercial e do ZnO nano, sem a presença de bário, visando o estudo comparativo.

Para estas sínteses, o tempo de reação, utilizando-se os catalisadores ZnO comercial e o ZnO nano, foi de 16 horas, para os catalisadores Ba/ZnO comercial e Ba/ZnO nano usou-se o tempo 2 e 6 horas respectivamente.

Vale ressaltar que nestas reações usou-se óleo de soja ao invés do óleo de macaúba, uma vez que este último apresentou variações em suas propriedades físico-químicas, tornando-se inadequado para a síntese do biodiesel. Como esta etapa do trabalho teve como principal objetivo comparar os diferentes tipos de catalisadores, não haveria um prejuízo maior, especialmente se considerarmos o tempo exigido para o fechamento do trabalho.

O percentual de conversão dos triglicerídeos a ésteres metílicos foram obtidos pela análise dos espectros de RMN de ^1H e estão expressos na figura 4.3.1.

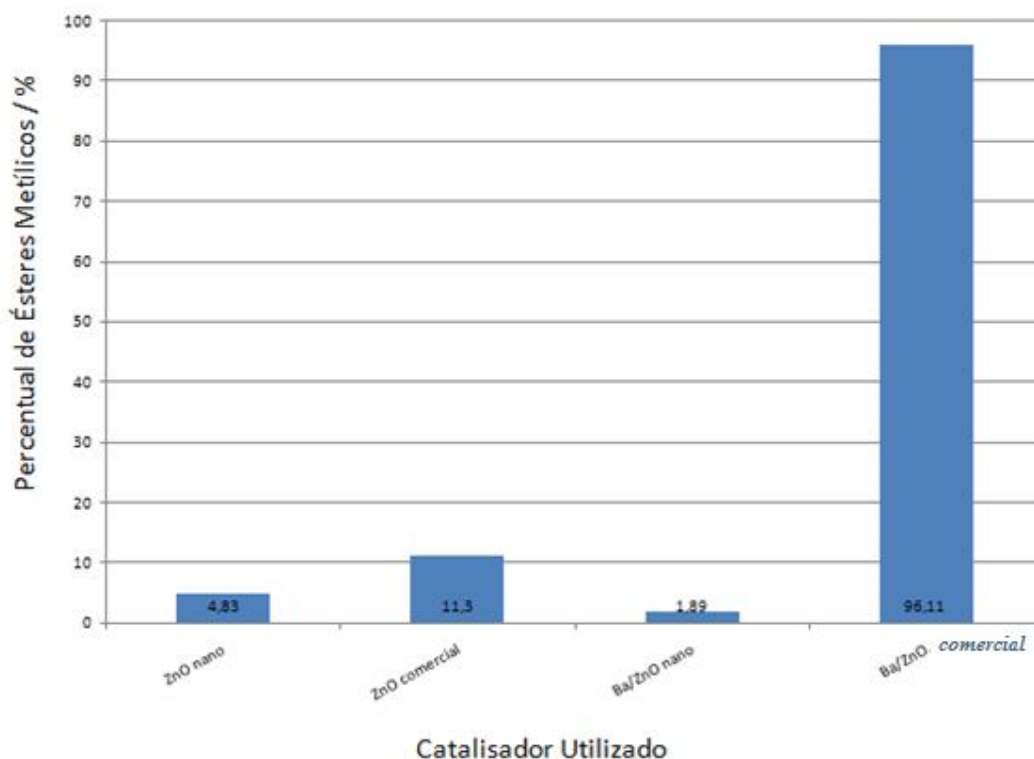


Figura 4.3.1: Percentual de conversão dos triglicerídeos provenientes da transesterificação do óleo de soja ésteres metílicos.

O catalisador Ba/ZnO comercial apresentou alta eficiência, com conversões acima de 96% , para a produção de biodiesel. Contudo, diferente do que se imaginava, o catalisador Ba/ZnO nano não apresentou eficiência na produção de ésteres metílicos na condição de síntese estudada, com conversões inferiores a 2%.

Este resultado pode ser justificado pelo fato ZnO nano apresentar um tamanho de partícula maior (200 a 400 nm) que o ZnO comercial (200 nm) o que pode indicar menor área superficial.

Vale ressaltar que o produto de síntese em que foi utilizado o catalisador Ba/ZnO nano também foi analisado pela FRX, contudo não foi detectada a presença do elemento bário, não havendo, desta forma, a lixiviação do elemento no meio reacional, ou, a lixiviação foi tão pequena de modo que a concentração do elemento na amostra analisada tenha ficado abaixo do limite de detecção do aparelho (método). Como não houve a lixiviação do bário no produto de síntese em que foi usado o catalisador Ba/ZnO nano, uma alternativa para explicar os resultados obtidos, seria a possibilidade da catálise estar ocorrendo por rota homogênea.

Diante destes resultados torna-se necessário prosseguir os trabalhos para esclarecer o que está acontecendo de fato durante a síntese com os diferentes catalisadores.

Análises de área superficial dos catalisadores está em andamento na Universidade Federal de Lavras e certamente contribuirão para este estudo.

4.4- Conclusões

A tentativa de se produzir catalisadores na forma de nanofios não foi bem sucedida, nas condições usadas neste trabalho, uma vez que a morfologia dos nanofios de Zn não resistiu aos tratamentos térmicos para a síntese dos catalisadores ZnO nano, gerando óxidos de dimensões maiores que as desejadas, o que conseqüentemente refletiu, no catalisador Ba/ZnO nano. Assim, estudos complementares precisam ser

feitos de modo que se utilizem tratamentos mais brandos para a síntese destes catalisadores.

Dentre os catalisadores testados nesta dissertação, o Ba/ZnO comercial foi o que apresentou maior atividade catalítica, permitindo conversões acima de 96% para a transesterificação do óleo de soja, sob refluxo, com a razão molar óleo:metanol de 1:12, por 2 horas, em uma única etapa de reação. No entanto, para este catalisador, foi observada a lixiviação do elemento bário no meio reacional, indicando assim, que estaria ocorrendo também catálise homogênea.

Determinou-se a proporção ótima do catalisador Ba/ZnO comercial para a síntese do biodiesel utilizando o óleo de macaúba, a uma razão molar óleo: metanol de 1:12, em 1,5 horas de reação, que é de 3% em relação a massa de óleo usada na transesterificação.

O catalisador Ba/ZnO nano não apresentou atividade catalítica relevante nas condições de síntese testadas neste trabalho, proporcionando rendimento inferior a 2%, provavelmente devido a sua morfologia inadequada (tamanhos de poros pequenos e área superficial também pequena).

O ZnO comercial apresentou maior atividade catalítica que o ZnO nano, isto porque o ZnO comercial apresenta um tamanho médio de partícula maior que o ZnO nano, o que deve acarretar em uma maior área superficial do primeiro. Entretanto, as conversões alcançadas com o ZnO puro são muito baixas, sugerindo que se deva trabalhar com elevadas pressões e temperaturas.

O óleo de macaúba se mostrou uma boa matéria- prima para a síntese de biodiesel, chegando a rendimentos de 97%, usando-se percentuais maiores ou iguais a 3% de catalisador Ba-ZnO comercial, refluxo, tempo de reação de 1,5 horas, em uma única etapa de reação. Além do biodiesel obteve-se uma glicerina de cor muito clara, límpida e isenta de impurezas em suspensão. Este resultado não está descrito na literatura, sendo também uma contribuição desta dissertação.

5- Conclusões Gerais

O método viscosimétrico se mostrou eficiente para quantificação de ésteres alquílicos em misturas reacionais provenientes de reação de transesterificação. Vale ressaltar que se trata de uma metodologia simples, rápida, portátil e de baixo custo podendo ser extremamente útil para análises preliminares em campo.

A Análise termogravimétrica apresentou-se como uma ótima técnica analítica para a quantificação das amostras que apresentaram elevados teores de ésteres alquílicos e para as misturas binárias, em todas as faixas de concentrações.

O catalisador Ba/ZnO comercial foi o que apresentou maior atividade catalítica, permitindo conversões acima de 96% para a transesterificação do óleo de soja, sob refluxo, com a razão molar óleo:metanol de 1:12, por 2 horas, em uma única etapa de reação. A proporção ótima para este catalisador, usando as mesmas condições de síntese (salvo pelo óleo de macaúba ao invés do óleo de soja), foi de 3% m/m em relação a óleo utilizada.

O catalisador Ba/ZnO nano não apresentou atividade catalítica relevante nas condições de síntese testadas neste trabalho, proporcionando rendimento inferior a 2 % m/m.

O ZnO comercial apresentou maior atividade catalítica que o ZnO nano. Apesar disto, o rendimento obtido na reação de transesterificação em que se usou o

catalisador ZnO comercial ainda foi muito baixo (11, 3%), sugerindo que as condições de síntese devem ser modificadas, aumentando a pressão e a temperatura do sistema.

Os catalisadores nanoestruturados não apresentaram eficiência catalítica, sendo necessários estudos para que se viabilize o processo de fabrico destes catalisadores, de modo que não sejam necessários tratamentos térmicos a temperaturas muito altas.

O óleo de macaúba se apresentou como uma boa matéria-prima para a síntese de biodiesel, chegando a rendimentos de 97%, usando-se percentuais maiores ou iguais a 3% de catalisador Ba-ZnO comercial, refluxo, tempo de reação de 1,5 horas, em uma única etapa de reação. Este fato é interessante porque a macaúba é uma oleaginosa com reais possibilidades de ascensão no mercado energético.

6- Referencias Bibliográficas

ANDRADE, M. H. C.; VIEIRA, S. A.; AGUIAR, H. F.; CHAVES, J.F.N.; NEVES, R. M. P. S.; MIRANDA, T. L. S.; SALUN, A., Óleo do Fruto da Palmeira Macaúba – parte I: Uma Aplicação Potencial para indústrias de Alimentos, Fármacos e cosméticos. Apresentação no congresso: *II ENBTEQ Encontro Brasileiro sobre Tecnologia na Indústria Química. 7º Seminário de Produtores de Olefinas e Aromáticos*. 2006.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP N° 7, DE19.3.2008 – DOU 20.3.2008.

BASSAN, I. A. L.; FARO Jr, A. C.; GONZALES, W. A.; SILVA, M. I. P.; Gil, R. A. S. S.; LANCHTER, E. R.: (2009) Esterificação de ácidos láuricos com álcoois catalisada por fosfato de nióbio com o emprego de dois diferentes tipos de reatores. In: 3º Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Anais... Brasília: MCT/MBC, 2009, p. 699-700.

CHAND, P.; REDDY, C. V.; J.G. VERKADE; Thermogravimetric Quantification of Biodiesel Produced via Alkali Catalyzed Transesterification of Soybean oil, *Energy & Fuels*, vol. 23, 2008, p. 989-992.

COSTA, M. A.; SILVA, P. S. C.; VALLE, P. W. P. A.: Bioenergia: Cadeia Produtiva e Coprodutos em Minas Gerais. Instituto de Estudos Pro-Cidadania – PRO-CITTA/SECTES, Belo Horizonte. (2009)

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M.C.; Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise; *Quim. Nova*, vol.32, no. 7, 2009, p1860-1870.

FUKUDA, H.; AKIHKO, A.; NODA, H.; Biodiesel fuel production by transesterification of oils
Journal of Bioscience and Bioengineering, Vol. 92, 2001, 405-416.

HOLANDA, A.; *Biodiesel e inclusão social*; Brasília, Câmara dos Deputados, Coordenação de publicações; 2004

<http://www.anp.gov.br/> acessado em 10 jun. 2010

<http://www.biodieselbr.com/proalcool/pro-alcool.htm>, acessado em 29 mai. 2010

<http://www.sna.agr.br/artigos/682/ALAV682-macauba.pdf>, acessado em 21 de julho de 2011

<http://pt.wikipedia.org/wiki/Triacilglicerol>, acessado em 21 jul. 2011

JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K.: (2008) Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 85, p. 86-91.

KAHN, H. ; TASSINARI, M.M.M.L. . *Curso de difratometria de raios X - método do pó*. 2007. (Apostila).

KNOTHE, G.; GERPEN, J. .; Krall, J.: (2005) *The Biodiesel Handbook*. Champaign, Illinois: AOCS Press, 303p.

KNOTHE, G.; Krähl, J.; GERPEN, J.V.; RAMOS, L.P ; . (2007) Manual de Biodiesel, Ed. Edgard Blücher.

KNOTHE, G; Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *JAACS*, vol. 77, nº 5 ,2000, p. 489-493

KULKARNI, G.; GOPINATH, R.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K.: (2006) Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. *Green Chem.* v.8, p 1056-1062.

LEE, S. H.; LEE, H. J.; Oh, D.; LEE, S. W.; Buckmaster, R.; Control of the ZnO nanowires nucleation site using microfluidic channels, *J.Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 9, 2006, p.3856-3859.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-5, 1999

MACIEL, A. V.; MUSSEL, W. N.; PASA, V. M. D. . A Novel Synthesis of Nanostructured ZnO via Thermal Oxidation of Zn Nanowires Obtained by a Green Route. *Materials Sciences and Applications*, v. 1, p. 279-284, 2010.

MACIEL, A. V.; *Estudo dos Processos de Redução Carbotérmica de Compostos de Zn, Cd e Sn Assistidos pela Co-pirólise de Diferentes Biomassas para a Obtenção de Materiais Nanoestruturados*.2010. 150 f. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química,

Instituto de Ciências Exatas, UFMG.

MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU; A.F.; Possible methods for biodiesel production, *Renewable & Sustentable Energy Reviews*, vol. 11, 2007, p. 1300-1311.

MAZIERO, J.V.G.; CORRÊA, I.M.; ÚNGARO, M.R.; BERNADI, J.A.; STORINO, M.; *R. Bras. Agrociência*, Pelotas, 13 (2007) 249-255.

MENDONÇA, D. R.; SILVA, J. P. V.; SERRA, T. M.; LIMA, Z. A. A.; ALMEIDA, R. M.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETI, S. M. P.: (2009) Metanolise do oleo de soja empregando catalisadores contendo sitios acidos de Lewis: dibutil diacetato de estanho (DBRDA) e oxido de dibutil estanho (DBTO). In: *3º Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*. Anais. Brasilia: MCT/MBC, 2009, p. 761-762.

MORIARTY, P. *Nanostructured materials, Rep.Prog. Physis.*, vol 64, 2001, p. 297-381.

NASCIMENTO FILHO, V.F., *Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)*. Piracicaba. Apostila, ESALQ-CENA/USP, 33 p. (1999).

PARENTE, J. E. S. *Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado*. (2004)Disponível em:<http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>. Acesso em: 30 jan. 2011.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.: (1999) *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7a ed. McGraw-Hill.

PIMENTA, T. V.: (2010) Metodologias de obtenção e caracterização dos óleos do fruto da macaúba com qualidade alimentícia: da coleta à utilização. 149p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

SACCOCCIO, E. M.; MARRARA, D. M.; FRANCO, G. C. P; MORENGO, M. M.; PAULA, A. S.; VASCONCELOS, A.; NERY, J. G.: (2009) Síntese de novos catalisadores zeolíticos para a produção de biodiesel via rota metilica utilizando como matérias-primas óleos vegetais e sebo bovino. In: *3º Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Anais*. Brasília: MCT/MBC, 2009, p. 845-846.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.: (1998) Transesterification of Vegetable Oils: a Review, *J. Braz. Chem. Soc., Brazil*, vol. 9, no. 1, p. 199-210.

SCHUCHARDT, U. ; GARCIA, C. M.; TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L. L.; Matérias-primas alternativas para produção de biodiesel por catálise ácida, texto retirado do site: www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/primas36.pdf acessado em 20 jul.2011

SHAKAR, K. S.; RAYCHAUDHURI, A. K.; Fabrication of nanowires of multicomponent oxides: Review of Recent Advances, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 25, 2005, p. 748-751.

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

TREVISAN, M.G.; GARCIA, C.M.; SCHUCHARDT, U.; POPPI R.J.; Evolving factor analysis-based method for correcting monitoring delay in different batch runs for use with PLS: On-line monitoring of a transesterification reaction by ATR-FTIR, *Talanta*, vol. 74, 2008, p. 971-976.

VALLE, P. W. P. A. ; REZENDE , T. F. ; SOUZA, R. A. ; FORTES, I. C. P. ; PASA, V. M. D.,
Combination of Fractional Factorial and Doehlert Experimental Designs in Biodiesel
Production: Ethanolysis of *Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* Stokes Oil Catalyzed by Sodium
Ethoxide, *Energy & Fuels*, vol. 23, 2009, p. 989–992

VALLE, P. W. P. A. *Produção de biodiesel via transesterificação do óleo de nabo forrageiro.*
(2009). Tese (Química de Combustíveis). Instituto de Ciências Exatas. Universidade Federal de
Minas Gerais.

VIEIRA, F. C. V.; PIERRE, C. T.; CASTRO, H.F; Influência da composição em ácidos
graxos de diferentes óleos vegetais nas propriedades catalíticas de uma preparação comercial
de lipase pancreática, In: *VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação
Científica*.2005.

WANG, Z. L.; *Nanopiezotronics*, *Adv. Mater.*, 2007, p. 1-4.

WANG, Z. L.; The New Field of Nonopiezotronics, *Materials Today*, vol. 10, no. 5, p. 20-28.

XIE, W.; HUANG, X. Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO
catalyst. *Catalysis Letters*, v. 107, n. 1/2, p. 53-59, fev. 2006.

XIE, W.; YANG, Z.; CHUN, H.; Ba-ZnO catalysts for soybean oil transesterification, *Catalysis
Letters*, vol.117, 2007, p. 159-165

YANG, W.;PETERS, J.I.; Inhaled Nanoparticles – A current Review, *Int. J. Pharm.*, vol.356, 2008,
p. 239-247.