



Universidade Federal de Uberlândia
Faculdade de Engenharia Química
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química



**PRODUÇÃO DE BIODIESEL EMPREGANDO CATALISADORES
LIVRES E SUPORTADOS EM MATRIZ POLIMÉRICA**

Maria Inês Martins

Uberlândia - MG

2015



Universidade Federal de Uberlândia
Faculdade de Engenharia Química
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química



PRODUÇÃO DE BIODIESEL EMPREGANDO CATALISADORES LIVRES E SUPORTADOS EM MATRIZ POLIMÉRICA

Maria Inês Martins

Orientadores: Dra. Vicelma Luiz Cardoso (UFU)

Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia - MG

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

M386p
2015 Martins, Maria Inês, 1964-
 Produção de biodiesel empregando catalisadores livres e suportados
 em matriz polimérica / Maria Inês Martins. - 2015.
 126 f. : il.

 Orientadora: Vicelma Luiz Cardoso.
 Coorientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis.
 Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
 de Pós-Graduação em Engenharia Química.
 Inclui bibliografia.

 1. Engenharia química - Teses. 2. Biodiesel - Teses. 3.
 Transesterificação - Teses. 4. Catalisadores - Teses. I. Cardoso, Vicelma
 Luiz. II. Reis, Miria Hespanhol Miranda. III. Universidade Federal de
 Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
 Título.

CDU: 66.0

TESE DE DOUTORADO DE MARIA INÊS MARTINS SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 29/04/2015.

BANCA EXAMINADORA:



Prof.^a. Dr.^a Vicelma Luiz Cardoso
(Orientadora – PPGEQ/UFU)



Prof. Dr.^a Miria Hespanhol Miranda Reis
(Coorientadora – PPGEQ/UFU)



Prof.^a. Dr.^a. Eliana Setsuko Kamimura
(FZEA/USP)



Prof. Dr. Ricardo Francisco Pires
(DEQ/UFTM)



Prof.^a. Dr.^a Libia Diniz Santos
(FEQ/UFU)



Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho
(FEQ/UFU)

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese aos meus pais *in memoriam*; ao meu amado esposo João Cláudio; aos meus queridos e amados filhos Bárbara e Rafael; e a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste doutorado.

“... São os passos que fazem os caminhos.”

Mario Quintana

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de crescimento profissional e espiritual a mim concedida durante esta etapa de minha vida.

Ao meu esposo João Cláudio, pelo amor, paciência, ajuda e pelo simples fato de estar sempre ao meu lado. Aos meus queridos filhos Bárbara e Rafael, meu maior fã clube. Amo vocês! Às minhas irmãs, Du e Cris e às amigas Lourdes e Mary pelas orações diárias.

Às minhas orientadoras, Prof^a. Vicelma Luiz Cardoso e Prof^a. Miria Hespanhol Miranda Reis, pela extrema dedicação e competência profissional que, com certeza, contribuíram para meu amadurecimento como pesquisadora, sendo fundamentais para a concretização deste trabalho. Obrigada também, pelas “broncas”, palavras amigas, incentivo e carinho.

A todos os professores da FEQUI que contribuíram direta ou indiretamente para minha formação, em particular à Prof^a. Carla Eponina Hori e Prof. Ubirajara Coutinho Filho que me auxiliaram na discussão de alguns resultados. Aos técnicos e funcionários, agradeço pelo auxílio quando necessário. Em especial à Fran, Cléo, Roberta, D. Ione e Lúcia, de quem estive mais próxima.

Aos colegas e amigos do laboratório, que com sua juventude me rejuvenesceram. Obrigada por me ajudarem, alegrarem e incentivarem nesta jornada. Agradeço à torcida do Flamengo em homenagem ao meu amigo Magno... Promessa é dívida! Janaína, Felipe, Bruna, Magno, Lorena, Tais, Larissa, Verônica, Betânia, Taciana, Rondinele, Karen, Letícia Rade e Cia. Ltda, obrigada!

Aos alunos de iniciação científica, Thalyta, Christian e Ricardo pela ajuda concedida ao longo da tese. Espero também ter contribuído com a formação pessoal e profissional de vocês.

À UFU, UFTM e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, pelo apoio e oportunidade concedida.

À FAPEMIG (TEG-10056/2011) e Vale S.A. (TEC-RDP-00154-10), CNPq e CAPES pela confiança depositada e suporte financeiro, fundamentais para o desenvolvimento desta tese.

Enfim, a todos, que de alguma maneira, contribuíram para a realização deste trabalho. Obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE SÍMBOLOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Biodiesel: aspectos gerais.....	4
2.2. Princípios da reação de transesterificação	6
2.1.1. Matérias-primas	9
2.3. Catalisadores homogêneos	10
2.4. Catalisadores heterogêneos	11
2.4.1. Catalisadores heterogêneos alcalinos	11
2.4.1.1. Perovskita	13
2.4.1.2. Hidrotalcita	14
2.4.2. Catalisadores heterogêneos ácidos	16
2.4.3. Catalisadores heterogêneos bi-funcionais	16
2.5. Catalisadores enzimáticos	18
2.6. Tecnologias convencionais para a produção de biodiesel	19
2.7. Métodos de intensificação dos processos de produção de biodiesel	22
2.8. Modelagem e otimização da produção de biodiesel.....	25
2.8.1. Inteligência artificial (IA)	27
2.8.2. Rede Neuronal artificial (RNA)	27
2.8.3. Processo de otimização aplicado as RNAs	32
2.9. Cinética da reação de transesterificação.....	35
CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS.....	39
3.1. Síntese dos catalisadores livres e suportados em membranas poliméricas	39
3.1.1. Catalisadores livres.....	39
3.1.2. Catalisadores suportados em matriz polimérica	40
3.2. Caracterização dos catalisadores sintetizados	41
3.2.1. Difração de raios X (DRX).....	41
3.2.2. Dessorção à temperatura programada (DTP de CO ₂)	42
3.2.3. Área Superficial (BET).....	42
3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	42
3.2.5. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (EIVTF)	42
3.3. Reação de transesterificação: Produção de biodiesel	43
3.4. Análise da influência das variáveis operacionais na produção de biodiesel com zirconato de cálcio livre e suportado usados como catalisadores.....	46
3.4.1. Análise preliminar	46
3.4.2. Uso de superfície de resposta e redes neuronais artificiais	47
3.5. Otimização das variáveis de processo	49
3.6. Estudo da reação de transesterificação em configurações distintas de reatores usando-se CaZrO ₃ livre e suportado.....	50
3.7. Estabilidade dos catalisadores: CaZrO ₃ e CaZrO ₃ – PVA	50
3.7.1. Ensaios de lixiviação	51
3.7.2. Testes de arraste.....	51
3.7.3. Testes de reuso	51
3.8. Análises físico-químicas.....	52

Sumário

3.8.1. Teor de ésteres metílicos de ácidos graxos (% FAME).....	52
3.8.2. Índice de acidez (IA)	53
3.8.3. Massa específica (ρ)	54
3.8.4. Viscosidade cinemática (ν).....	55
3.8.5. Teor de água	56
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1. Caracterização dos catalisadores sintetizados	57
4.1.1. Difração de Raios X (DRX)	57
4.1.2. Dessorção à temperatura programada (DTP – CO ₂)	61
4.1.3. Área Superficial (BET).....	62
4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	63
4.2. Caracterização físico-química do óleo de soja	64
4.3. Ensaios de atividade catalítica.....	64
4.4. Influência das variáveis operacionais na produção de biodiesel com zirconato de cálcio livre e suportado como catalisadores	68
4.4.1. Análise Preliminar	68
4.4.2. Uso de superfície de resposta e redes neurais artificiais	73
4.5. Otimização da produção de biodiesel por rede neuronal e métodos heurísticos	83
4.6. Estudo da reação de transesterificação em configurações distintas de reatores usando-se CaZrO ₃ livre e suportado.....	86
4.7. Reator de membrana espiral	91
4.8. Estabilidade dos catalisadores CaZrO ₃ e CaZrO ₃ – PVA	92
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	99
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	102
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal acumulada autorizada pela ANP. (ANP, 2015)	5
Figura 2 - Reação de transesterificação	7
Figura 3 - Equações que descrevem o mecanismo de reação de transesterificação	8
Figura 4 - Principais matéria-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil (ANP, 2015)	10
Figura 5 - Representação esquemática da estrutura da hidrotalcita ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) (SALOMÃO et al., 2010)	14
Figura 6 - Fluxograma simplificado do processo heterogêneo ESTERFIP - HTM (BOURNAY et al., 2005)	22
Figura 7 - Arquitetura típica de uma rede neuronal	28
Figura 8 - Anatomia do j th nó que transfere a entrada a_i para a j th saída b_j por meio de um fator w_{ij} e uma função transferência $f(x_j)$. T_j é o limiar interno para o nó j	29
Figura 9 - Função sigmoid (forma de S)	30
Figura 10 - Função de transferência tangente hiperbólica	31
Figura 11 - Função de transferência gaussiana.	32
Figura 12 - Representação do caminho percorrido pela formiga que fornece $X1 = P1$, $X2 = P2$, $X3 = P3$, $X4 = P4$ e $X5 = P5$, na qual X_i ($i=1, 2, 3, 4, 5$) representa as variáveis que influenciam nas respostas (FISCHER, 2014).	34
Figura 13 - Fluxograma das etapas para a obtenção do biodiesel	43
Figura 14 - Montagem experimental básica usando reator magnético para a síntese de biodiesel	44
Figura 15 - Montagem experimental referente ao reator com agitação ultrassônica	45
Figura 16 - Sistema reacional usando reator com membrana espiral (RME)	45
Figura 17 - Arquitetura das RNA's e respectivas camadas e neurônios	48
Figura 18 - Difratoograma da hidrotalcita ($Mg/Al=3$) calcinada à $450^\circ C$	58
Figura 19 - Difratoograma do óxido misto $CaO - CeO_2$ calcinado a $900^\circ C$	59
Figura 20 - Difratoograma do óxido misto $CaZrO_3$ calcinado à $1050^\circ C$	59
Figura 21 - Difratoograma das amostras de PVA, $CaZrO_3 - PVA$ e $CaZrO_3$	60
Figura 22 - Perfil de DTP - CO_2 para o catalisador $CaZrO_3$ calcinado a $1050^\circ C$	61
Figura 23 - Imagens de MEV: vista superior da amostra de $CaZrO_3$ na forma de pó (a) e suportado em PVA (b), seção transversal do filme de PVA (c) e do filme de $CaZrO_3 - PVA$ (d).	63
Figura 24 - Imagens do filme de (a) $CaZrO_3 - PVA$ e (b) fragmentos de Hidrotalcita de $Mg/Al - PVA$	65
Figura 25 - Imagem da glicerina obtida na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol usando-se $CaZrO_3$ ou $CaZrO_3 - PVA$	68
Figura 26 - Influência da quantidade de catalisador %FAME, mantendo-se fixa a razão molar metanol/óleo 7:1 e a temperatura em $64^\circ C$ (a) para $CaZrO_3$ livre e (b) para $CaZrO_3 - PVA$	70
Figura 27 - Influência da razão molar metanol/óleo na %FAME, mantendo-se fixa a temperatura em $64^\circ C$ e (a) 8% em massa de catalisador usando-se $CaZrO_3$ livre e (b) 4 % em massa de catalisador usando-se $CaZrO_3 - PVA$	71
Figura 28 - Influência da temperatura na %FAME, fixando-se a razão molar metanol/óleo em 7:1 e usando-se (a) 8% em massa de $CaZrO_3$ livre e (b) 4% em massa de $CaZrO_3 - PVA$	72
Figura 29 - Superfície de resposta (a) e de contorno (b) para %FAME em função da temperatura e quantidade de catalisador, fixando a razão molar metanol/óleo em 7:1 e o tempo de reação em 12 h, usando $CaZrO_3$ como catalisador	74
Figura 30 - Superfície de resposta (a) e de contorno (b) para %FAME em função da temperatura e razão molar metanol/óleo, fixando-se a quantidade de catalisador em 6% e o tempo de reação em 12 h, usando $CaZrO_3 - PVA$ como catalisador.	76
Figura 31 - Valores experimentais e preditos usando RNA, referentes ao $CaZrO_3$ (a) e $CaZrO_3 - PVA$ (b).	80
Figura 32 - Importância relativa das variáveis operacionais na %FAME considerando $CaZrO_3$ (a) e $CaZrO_3 - PVA$ (b).	81
Figura 33 - Interação entre a temperatura (T) e quantidade de catalisador (C), fixando-se a razão molar metanol/óleo no ponto central (7:1) e tempo de reação (12 h), aplicando-se os modelos MSR e RNA obtidos, usando-se $CaZrO_3$	82
Figura 34 - Gráfico ternário da %FAME em função da quantidade de catalisador, temperatura e tempo de reação, fixando-se a razão molar metanol/óleo em 15:1 (condição ótima), usando-se $CaZrO_3 - PVA$	84

Figuras

Figura 35 - Gráfico tridimensional da conversão (%FAME) em função da quantidade de catalisador e razão molar metanol/óleo, na região ótima de temperatura (62,3°C) e tempo de reação (22 h), usando-se CaZrO_3 - PVA.....	84
Figura 36 - Curvas da %FAME em função do tempo de reação para diferentes configurações de reatores, usando CaZrO_3 livre e suportado em PVA, fixando-se a razão molar metanol/óleo em 9:1, 4% de catalisador e temperaturas de (a) 54°C e (b) 64°C.	86
Figura 37 - Gráfico de $-\ln(1-X_A)$ em função do tempo de reação usando CaZrO_3 como catalisador (a) à 54°C e (b) à 64°C	88
Figura 38 - Gráfico de $-\ln(1-X_A)$ em função do tempo de reação usando CaZrO_3 - PVA como catalisador (a) à 54°C e (b) à 64°C.....	88
Figura 39 - Comparação entre as curvas cinéticas da reação de transesterificação usando catalisador livre (CaZrO_3) e suportado (CaZrO_3 - PVA), conduzidas em um reator com agitação magnética, fixando-se a razão molar metanol/óleo em 9:1, 4% de catalisador e temperatura de 64°C.....	90
Figura 40 - % FAME em função do tempo: reator de membrana espiral, com recirculação a uma vazão de 1,9L/min, com uma razão molar metanol/óleo de 15:1, 4% de catalisador e temperatura de 62,3°C.	91
Figura 41 - Ensaio de reuso do catalisador CaZrO_3 livre, sem lavagem intermediária (M= 7:1, C= 8%, T = 64,0 °C e t = 12 h)	94
Figura 42 - Espectro de FTIR para amostra de CaZrO_3 virgem e usada	95
Figura 43 - Ensaio de reuso para o catalisador CaZrO_3 - PVA, por meio de batelada sequencial, em diferentes configurações de reatores (RM, RU e RME) à temperatura de 64°C, 4% de catalisador e 24 h de reação.	97
Figura 44 - Ensaio de reuso para o catalisador CaZrO_3 - PVA, com lavagem intermediária em diferentes configurações de reatores (RM, RU e RME), à temperatura de 64°C, 4% de catalisador e 24 h de reação.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificação Parcial do biodiesel	6
Tabela 2 - Cadeias de ácidos graxos mais comuns – óleos e gorduras.....	8
Tabela 3 - Catalisadores heterogêneos do tipo hidrotalcitas (HT).....	16
Tabela 4 - Catalisadores heterogêneos ácidos	17
Tabela 5 - Catalisadores heterogêneos bi-funcionais	17
Tabela 6 - Catalisadores heterogêneos suportados	18
Tabela 7 - Transesterificação a partir do uso de catalisadores enzimáticos.....	19
Tabela 8 - Tecnologias convencionais para a produção de biodiesel por meio de transesterificação catalítica homogênea	21
Tabela 9 - Discriminação dos ensaios de caracterização e amostras analisadas	41
Tabela 10 - Planejamento de experimentos: reações de transesterificação.....	47
Tabela 11 - Descrição dos reatores e respectivos catalisadores avaliados.....	50
Tabela 12 - Força básica dos catalisadores CaO, ZrO ₂ e CaZrO ₃	62
Tabela 13 - Parâmetros físico-químicos do óleo de soja refinado.	64
Tabela 14 - Atividade catalítica (%FAME) – catalisadores na forma de pó	65
Tabela 15 - Atividade catalítica (% FAME) – catalisadores suportados em PVA	66
Tabela 16 - Resultados de % FAME em função do tempo usando CaZrO ₃ (livre)	69
Tabela 17 - Resultados de % FAME em função do tempo usando CaZrO ₃ - PVA	69
Tabela 18 - Condições reacionais e % FAME para CaZrO ₃ e CaZrO ₃ – PVA.....	74
Tabela 19 - % FAME experimental para diferentes condições reacionais (CaZrO ₃)	77
Tabela 20 - %FAME experimental para diferentes condições reacionais (CaZrO ₃ –PVA)	77
Tabela 21 - Efeito do n° de neurônios da camada oculta no desempenho da RNA para % FAME, usando-se o catalisador CaZrO ₃	78
Tabela 22 - Efeito do n° de neurônios da camada oculta no desempenho da RNA para % FAME, usando-se o catalisador CaZrO ₃ – PVA	79
Tabela 23 - Características das redes neuronais.	80
Tabela 24 - Resultado da otimização da produção de biodiesel	83
Tabela 25 - Comparação dos resultados otimizados usando-se CaZrO ₃ e CaZrO ₃ – PVA com dados da literatura.	85
Tabela 26 - Constantes da reação de transesterificação de óleo de soja com metanol, à 54°C, usando CaZrO ₃ e CaZrO ₃ – PVA como catalisadores	89
Tabela 27 - Constantes da reação para reação de transesterificação de óleo de soja com metanol, à 64°C, usando CaZrO ₃ e CaZrO ₃ – PVA como catalisadores.	89
Tabela 28 - % FAME experimental em 30 h de reação – Reator de membrana espiral	91
Tabela 29 - Resultado do teste de lixiviação para o catalisador CaZrO ₃	92
Tabela 30 - Resultado do teste de arraste para o catalisador CaZrO ₃ – PVA	93
Tabela 31 - Resultados do teste de reuso do catalisador CaZrO ₃	93
Tabela 32 - Resultados de testes de reuso do catalisador CaZrO ₃ – PVA	96

LISTA DE SÍMBOLOS

ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

FAME Ésteres metílicos de ácidos graxos (*fatty acid methyl esters*)

AGL Ácido graxo livre

MSR Modelo de superfície de resposta

RNA Rede neuronal artificial

ACO Otimização por colônia de formigas (*ant colony optimization*)

DRX Difração de raios X

DTP Dessorção a temperatura programada

PVA Polivinil álcool

PS Polissulfona

MEV Microscopia de varredura eletrônica

BET Brunauer – Emmett – Teller

EIVTF Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

MM Massa molar

RM Reator com agitação magnética

RU Reator com agitação ultrassônica

RUR Reator com agitação ultrassônica e recirculação

RME Reator com membrana catalítica espiral

R² Coeficiente de determinação

RMSE Raiz quadrada do erro quadrado médio

RESUMO

Devido a questões sócio-ambientais, considerada atenção tem sido dada à produção de biodiesel em substituição ou adição ao diesel de petróleo. O biodiesel, mistura de ésteres de ácidos graxos, é um combustível renovável, obtido principalmente a partir da transesterificação catalítica homogênea de óleos vegetais e gordura animal, empregando-se hidróxidos alcalinos como catalisadores. Este processo apresenta como principais desvantagens o fato de o catalisador não poder ser reutilizado ou regenerado e a produção de grande quantidade de água residual durante as etapas de separação. Desta forma, a produção de biodiesel por meio de transesterificação catalítica heterogênea se torna uma alternativa interessante para minimizar os problemas associados com a catálise homogênea. Neste contexto, este estudo avalia o processo de produção de biodiesel por meio da metanólise de óleo de soja usando-se catalisadores sólidos alcalinos, livres e suportados em matriz polimérica. Inicialmente, foram sintetizados três óxidos mistos distintos (Hidrotalcita de Mg/Al; CaO-CeO₂ e CaZrO₃). Estes óxidos foram também suportados em polissulfona (PS) e polivinil álcool (PVA). As amostras de catalisadores foram caracterizadas físico-quimicamente por diferentes técnicas e avaliadas quanto ao desempenho catalítico na reação de transesterificação em condições pré-estabelecidas, sendo que o uso dos catalisadores CaZrO₃ livre e suportado em PVA levaram a obtenção de conversões do óleo de soja em biodiesel maiores que 90% nas condições estudadas. Assim, estes dois catalisadores foram selecionados e utilizados nos ensaios posteriores. Foi, então, verificada a influência das condições operacionais (razão molar metanol/óleo, temperatura, quantidade de catalisador e tempo de reação) na conversão em monoésteres de ácidos graxos (% FAME). Estas condições foram também otimizadas para a obtenção de máxima %FAME, usando-se redes neurais artificiais (RNA's) e o método heurístico de colônia de formigas (ACO). Posteriormente avaliou-se o comportamento da reação de transesterificação em configurações distintas de reatores (agitação magnética, agitação ultrassônica com e sem recirculação), a síntese de biodiesel em reator de membrana catalítica espiral e a estabilidade dos catalisadores CaZrO₃ livre e suportado em PVA. Dentre os resultados obtidos pode se destacar que nas condições estudadas, todas as variáveis apresentaram efeitos significativos na %FAME. A partir das condições reacionais ótimas foram alcançadas conversões acima de 96 %FAME em condições amenas de temperatura e pressão (64°C e pressão atmosférica) para ambos os catalisadores. A condução da reação de transesterificação em reator com agitação magnética resultou em maiores coeficientes de transferência de massa tanto para o catalisador livre, como para o suportado, proporcionando uma agitação mais eficiente quando comparada a agitação ultrassônica. Devido a sua não lixiviação e alta capacidade de reuso em processo batelada, suportando um ciclo de 08 reações consecutivas, o uso de CaZrO₃ em processos contínuos de produção de biodiesel pode ser promissor. Finalizando, a proposta inovadora de um reator com membrana catalítica espiral levou a resultados satisfatórios (92,7 %FAME em 24 h de reação), apresentando-se como uma configuração de reator viável para a produção de biodiesel em escala industrial.

Palavras-chave: biodiesel, transesterificação catalítica heterogênea, catalisadores sólidos alcalinos, zirconato de cálcio, membrana catalítica.

ABSTRACT

Due to social and environmental issues, considerable attention has been given to the production of biodiesel in substitution or addition of petroleum diesel. Biodiesel a mixture of fatty acids methyl esters is a renewable fuel obtained from a transesterification of vegetable oils and animal fats, in which alkaline hydroxides are used as catalyst. This process presents two main disadvantages: the catalyst cannot be reutilized or regenerated and there is a high quantity of residual water being produced during the separation phases. In this way, the production of biodiesel by means of heterogeneous catalytic transesterification becomes an interesting alternative in order to minimize the problems associated with homogeneous catalytic. In this respect, this study evaluates the production process of biodiesel by means of soybean oil methanolysis utilizing free and supported solid alkaline catalysts in a polymeric matrix. Initially, three distinct mixed oxides (Hidrotalcita de Mg/Al; CaO-CeO_2 e CaZrO_3) have been synthesized. These oxides were also supported in polysulphone (PS) and polyvinyl alcohol (PVA). The catalysts samples were physically and chemically characterized by different technics. These samples were then evaluated for their catalytic performance in the transesterification reaction, for pre-established conditions. It has been found that the CaZrO_3 free and supported in PVA showed the best performance, attaining conversions greater than 90% in all conditions investigated. Thus, these two catalysts were selected for further experiments. It has been analyzed the influence of the operational conditions (methanol/oil molar ratio, temperature, amount of catalyst and time reaction) in the conversion of soybean oil into fatty acids methyl esters (% FAME). These conditions were optimized applying artificial neural network methodology in order to obtain the highest %FAME. Furthermore, it has been studied the behavior of different configurations of reactors (magnetic agitation, ultrasonic agitation with and without recirculation), the biodiesel synthesis in a spiral catalytic membrane and the stability of CaZrO_3 free and supported in PVA. It is worth mentioning that under the studied conditions all variables presented significant influence in the %FAME. It is possible to conclude that under optimal conditions conversion above 96% FAME can be obtained for both catalysts under mild conditions of temperature and pressure (64°C and at atmospheric pressure). It was also found that the transesterification reaction under magnetic agitation resulted in higher mass transfer coefficients, either for the free catalyst or the supported one. This magnetic agitation prove to be more efficient then the ultrasonic agitation. The fact that the use of CaZrO_3 in its free form has given the possibility of eight consecutive batch reaction cycles, which shows a high reuse capacity, without lixiviation, demonstrates its capability to be used successfully in continuous processes of biodiesel production. In conclusion, the use of a spiral catalytic membrane as a reactor presented satisfactory results (92,7 %FAME and 24 h reaction time) and thus confirming its viability to be used in the industrial production of biodiesel.

Keywords: biodiesel, heterogeneous transesterification reaction, solid alkaline catalyst, calcium zirconate, catalytic membrane.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Biocombustíveis como o etanol e o biodiesel têm se destacado devido a razões atualmente bem conhecidas. O aumento da demanda de energia e consequente consumo excessivo de recursos fósseis, efeitos do aquecimento global e aumento da consciência ambiental têm levado os pesquisadores a estudarem formas distintas de produção de combustíveis alternativos a partir de fontes renováveis de energia e que sejam ambientalmente aceitáveis. Estudos de análise do ciclo de vida do biodiesel tem mostrado uma redução significativa da emissão de gases do efeito estufa pelo seu uso misturado aos combustíveis automotivos (ZENG et al., 2008; SEMWAL et al., 2011).

Considerando o fato de o biodiesel possuir propriedades físicas semelhantes ao óleo diesel e por questões estratégicas, muitos países ao redor do mundo têm explorado e usado biodiesel comercialmente, misturado ao diesel de petróleo, como EUA, Japão, Brasil, Índia, dentre outros (LIN et al., 2006; SANTACESARIA et al., 2012). Assim, mesmo possuindo um custo de produção superior ao diesel de petróleo, muitos governos subsidiam sua produção. Em 2013, em função das políticas públicas nacionais de incentivo à produção e comercialização de biodiesel, o Brasil foi o segundo maior consumidor de biodiesel, atrás somente dos Estados Unidos (BRASIL, 2015).

A produção convencional de biodiesel é realizada por meio de reações de transesterificação de óleo vegetal e animal com álcool de cadeia curta, usualmente o metanol, podendo ser catalisada por meio de processos homogêneos, heterogêneos ou enzimáticos, bem como pela tecnologia supercrítica (MARCHETTI et al., 2007; LEUNG et al., 2010).

Na indústria, esta reação é normalmente conduzida na presença de catalisador básico homogêneo (hidróxidos de metal alcalino ou metóxidos) sob condições amenas de temperatura (60°C) e tempo de reação (1 h), alcançando-se altas conversões em ésteres metílicos de ácidos graxos - FAME (> 98%) (SHARMA & SINGH, 2009; KOUZU & HIDAKA, 2012), sendo que mais de 95% da matéria-prima utilizada são óleos vegetais comestíveis (BORUGADDA & GOUD, 2012). No Brasil, o óleo de soja é a matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel (PADULA et al., 2012).

Embora o processo homogêneo para a produção de biodiesel seja simples e eficiente, os catalisadores homogêneos não podem ser reutilizados e a remoção destes

catalisadores é onerosa, consumindo tempo e podendo gerar grande quantidade de água residual (DI SERIO et al., 2008).

E ainda, o uso de catalisadores homogêneos implica na utilização de agentes de neutralização ácidos na etapa de purificação, produzindo sais que ficam dissolvidos no glicerol. O glicerol bruto obtido tem um valor baixo, em torno de 250% menor do que o valor do glicerol com maior grau de pureza. Desta forma, sua purificação implica em filtração, adição química, destilação fracionada a vácuo, elevando o custo de produção, principalmente para pequenos e médios produtores (ROCHAT et al., 2012).

As limitações do processo homogêneo podem ser solucionadas usando-se catalisadores sólidos, pois estes podem ser separados da mistura reacional, recuperados e reutilizados, minimizando as etapas de purificação e consequentemente diminuindo o custo de produção.

Dessa maneira, as vantagens inerentes ao processo de transesterificação catalítica heterogênea têm levado ao desenvolvimento de diferentes catalisadores sólidos básicos, ácidos, bi-funcionais e enzimáticos (SHARMA et al., 2011; SEMWAL et al., 2011; ATABANI et al., 2012). Dentre estes catalisadores, os mais pesquisados na literatura são os catalisadores básicos, em particular os óxidos metálicos, tais como: óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de estrôncio, óxidos mistos e hidrotalcita (BORGES & DÍAZ, 2012).

Catalisadores suportados também têm sido desenvolvidos e aplicados na produção de biodiesel, usando-se como suporte os seguintes óxidos: alumina, sílica, óxido de zinco e óxido de zircônio (ZABETI et al., 2010). Os suportes podem aumentar a área superficial disponível, devido à existência de poros onde o metal pode ser ancorado, melhorando sua atividade catalítica.

Além do uso de óxidos, recentemente, o uso de polímeros como suporte de catalisadores sólidos foi apresentado por Guerreiro et al. (2010). Estes autores mostraram que a aplicação de membranas de álcool polivinílico (PVA) impregnadas com hidrotalcita na transesterificação de óleo de soja apresentou atividade catalítica 20 vezes maior quando comparado ao uso da hidrotalcita livre.

Outros aspectos relevantes a serem considerados na aplicação de catálise heterogênea para a produção de biodiesel são a estabilidade do catalisador e as condições reacionais adequadas (temperatura, razão molar metanol/óleo, quantidade de catalisador, tempo de reação) para a obtenção de altas conversões.

A estabilidade do catalisador é um fator decisivo para sua aplicação industrial, sendo que em muitos trabalhos reportados na literatura este aspecto é usualmente negligenciado (DI SERIO, et al., 2008).

Quanto às condições reacionais, comparativamente ao processo catalítico homogêneo, a transesterificação por catálise heterogênea requer tempos maiores de reação (>10 h) e, muitas vezes, alta temperatura (>200 °C) para se alcançar conversões superiores a 95% FAME (HELWANI et al., 2009). Este comportamento pode ser explicado pelo fato de ser um processo trifásico líquido-líquido-sólido (óleo, metanol e catalisador), altamente limitado pela transferência de massa (WANG et al., 2007). Para se alcançar altos rendimentos é necessário que se avalie os efeitos das variáveis de processo e se determine as condições ótimas de reação (HELWANI et al., 2009).

Destacam-se ainda pesquisas relacionadas a métodos emergentes de intensificação do processo (PI) para a produção de biodiesel, tais como: coluna de destilação reativa, reator de membrana, reator de cavitação por impulso magnético de alta frequência, reator de cavitação ultrassônica. Estes métodos podem conduzir a um melhoramento da tecnologia de produção de biodiesel (OH et al., 2012).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de produção de biodiesel por meio da metanólise de óleo de soja usando-se catalisadores sólidos alcalinos, livres e suportados em matriz polimérica. Os objetivos específicos foram:

- ✓ Sintetizar e caracterizar diferentes óxidos mistos na forma livre e suportados em polissulfona (PS) e álcool polivinílico (PVA);
- ✓ Avaliar o desempenho catalítico dos óxidos sintetizados na reação de transesterificação e selecionar os catalisadores com melhor desempenho;
- ✓ Verificar a influência das condições operacionais (% de catalisador, razão molar metanol/óleo, temperatura e tempo de reação) na reação de transesterificação, usando-se catalisador na forma livre e suportado;
- ✓ Obter as condições operacionais ótimas para a produção de biodiesel usando-se catalisador livre e suportado, por meio de redes neuronais, aplicando o método de otimização de colônia de formigas;
- ✓ Estudar o comportamento da reação de transesterificação em configurações distintas de reatores usando-se catalisador livre e suportado.
- ✓ Sintetizar biodiesel em reator com membrana catalítica espiral;
- ✓ Avaliar a estabilidade do catalisador (ensaios de lixiviação, arraste e reuso).

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Energia é a força motriz para o desenvolvimento sócio-econômico de um país. Para garantir este desenvolvimento de forma segura e sustentável é necessário que se estabeleça o uso de fontes renováveis de energia. Dentre estas fontes encontram-se os biocombustíveis, em particular o biodiesel. Devido a sua importância, no contexto social, ambiental e econômico, o processo produtivo deste biocombustível ainda necessita ser melhor estudado, visando aumento da produtividade, eficiência e redução dos custos de produção. Assim, neste capítulo serão abordados temas pertinentes ao desenvolvimento do presente estudo, iniciando com os aspectos básicos relativos ao biodiesel e princípios da reação de transesterificação, enfatizando as matérias-primas utilizadas, tipos de catalisadores, catalisadores básicos homogêneos e heterogêneos e em particular os óxidos básicos do tipo hidrotalcita e perovskita. Posteriormente, serão apresentados os processos convencionais utilizados comercialmente na produção de biodiesel e os métodos emergentes para a intensificação destes processos. Finalizando com uma contextualização sobre modelagem e otimização de processos de produção de biodiesel, englobando conceitos de inteligência artificial e métodos heurísticos na otimização destes processos.

2.1. Biodiesel: aspectos gerais

O biodiesel é um combustível biodegradável, não tóxico, derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais, podendo substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo. Quimicamente é definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de matérias-primas renováveis lipídicas, tais como gorduras de óleo vegetal e animal (MATH et al., 2010).

Fontes sustentáveis de combustíveis líquidos, como o biodiesel, têm sido objeto de estudo para a incorporação em políticas públicas, onde a produção de biocombustíveis desempenha um papel significativo (SORDA et al., 2010).

Acompanhando esta tendência, no final da década de 1990 o Brasil iniciou projetos destinados à pesquisa do biodiesel. Em dezembro de 2004, o Governo Federal

estabeleceu o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). Uma das primeiras ações do PNPB foi a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira em janeiro de 2005 (Lei 11.097/05) por meio da autorização de adição de 2% de biodiesel ao diesel, sendo a mistura denominada B2. A partir de 2008 a autorização de 2% torna-se obrigatória e, em 2010, a obrigatoriedade do percentual acrescido de biodiesel ao diesel torna-se 5% (B5). Em julho de 2014, por meio de dispositivo legal (Lei 13.033/14), o percentual obrigatório do biodiesel (B100) misturado ao óleo diesel passou de 5% para 6% e a partir de novembro do mesmo ano passou para 7%. Desta forma, o biodiesel avançou significativamente, tornando-se um importante instrumento de geração de riqueza e inclusão social para o Brasil (ANP, 2015).

A evolução anual da produção nacional de biodiesel é apresentada na Figura 1. Embora a produção de biodiesel tenha aumentado significativamente nos últimos anos, saindo de 736 m³ em 2005 para mais de 3.000.000 m³ em 2014, a capacidade produtiva ainda permanece maior que sua demanda (ANP, 2015).

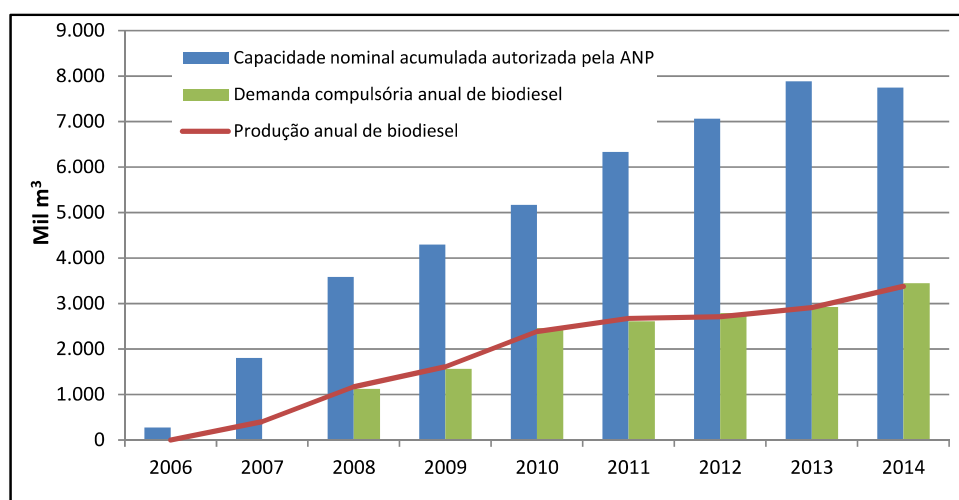


Figura 1 - Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal acumulada autorizada pela ANP (ANP, 2015).

A comercialização do biodiesel como combustível alternativo, seja puro ou misturado ao diesel de petróleo exige a sua normatização e regulamentação. No Brasil, conforme regulamento técnico ANP nº 3/2014, a determinação das características do biodiesel nacional e importado deve ser feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization

for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN). Segundo o regulamento técnico ANP nº 3/2014 são especificadas 24 características para o biodiesel e respectivos limites e metodologia de análise recomendada (BRASIL, 2014). A Tabela 1 apresenta algumas destas características e respectivos limites.

Tabela 1 - Especificação Parcial do biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITES
Aspecto	-----	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20 °C	kg m ⁻³	850 a 900
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² s ⁻¹	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg kg ⁻¹	200
Teor de éster, mín.	% massa	96,5
Índice de acidez, máx.	mg KOH g ⁻¹	0,5
Glicerol total, máx	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx	% massa	0,70
Diacilglicerol, máx	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx	% massa	0,20

Fonte: Regulamento técnico ANP nº 3/2014 (BRASIL, 2014)

Os valores de densidade, viscosidade e índice de acidez são dependentes da matéria-prima, bem como das condições reacionais e extensão da reação. A viscosidade de metil éster de ácidos graxos pode atingir níveis elevados e por isso deve ser mantida em níveis aceitáveis para evitar impactos negativos no sistema de injeção do combustível. Assim, o limite de viscosidade deve estar próximo da viscosidade do óleo diesel. Os teores de éster, monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol e glicerol total dependem da extensão da reação (BORUGADDA & GOUD, 2012).

2.2. Princípios da reação de transesterificação

O uso dos óleos vegetais puros como biocombustíveis em motores a diesel, não adaptados, pode acarretar vários problemas relacionados à combustão devido a alta viscosidade e baixa volatilidade desses óleos (MEHER et al., 2006; MURUGESAN et al., 2009). Desta forma existe a necessidade de redução da viscosidade do óleo vegetal para que o mesmo seja usado como combustível.

Os métodos mais usuais para a redução da viscosidade de óleos vegetais são por meio de mistura com óleo diesel, emulsificação, pirólise e transesterificação (MEHER et al., 2006). Entre estes métodos, a transesterificação é o método mais comumente usado para a redução da viscosidade do óleo vegetal, produzindo uma mistura de ésteres, ou seja, biodiesel (JUAN et al., 2011).

Na produção industrial de biodiesel a reação de transesterificação é um método universal e estabelecido. A equação geral que descreve esta reação é apresentada na Figura 2. Na presença de um catalisador básico ou ácido, triglicerídeos presentes em óleos e gorduras animais reagem com álcool de cadeia curta, usualmente metanol, para produzir ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME), ou seja, biodiesel.

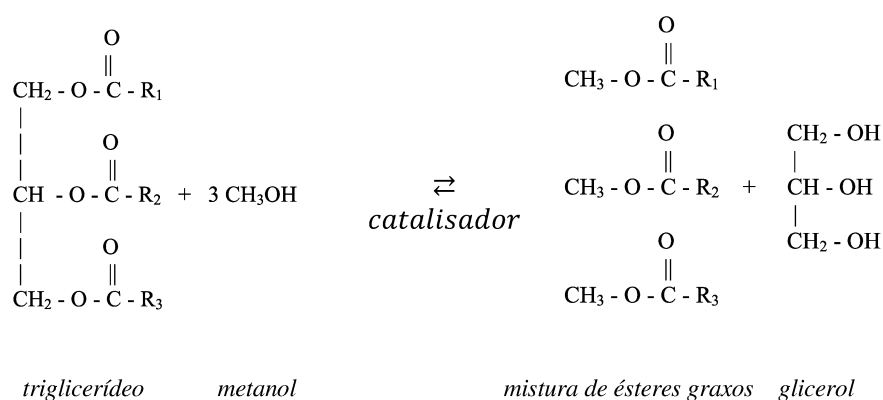


Figura 2 - Reação de transesterificação

Sendo, R_1 , R_2 e R_3 carbonos de cadeia longa e átomos de hidrogênio, denominados de cadeias de ácidos graxos. Existem cinco tipos de cadeias que são mais comuns em óleo de soja e gorduras animais (em maior quantidade), conforme apresentadas na Tabela 2 (GERPEN et al., 2004).

Desta forma, a composição química de ácidos graxos presente na matéria-prima utilizada define a composição do biodiesel em termos destes ácidos. Ácidos graxos monoinsaturados, como C18:1 e C16:1, são mais interessantes que os poliinsaturados, na produção de biodiesel em termos de sua estabilidade oxidativa, não prejudicando suas propriedades a frio (PINZI et al., 2009).

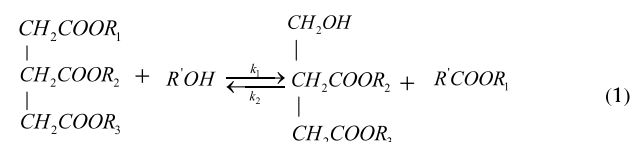
Tabela 2 - Cadeias de ácidos graxos mais comuns – óleos e gorduras

Cadeia de ácidos graxos	Simbologia*:
	(Nº de carbonos: ligações duplas)
Palmítica: R= $-(CH_2)_{14}-CH_3$	C16:0
Estéarica: R= $-(CH_2)_{16}-CH_3$	C18:0
Oleica: R= $-(CH_2)_7CH=CH-(CH_2)_7CH_3$	C18:1
Linoleica: R= $-(CH_2)_7CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_4CH_3$	C18:2
Linolênica: R= $-(CH_2)_7CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH_3$	C18:3

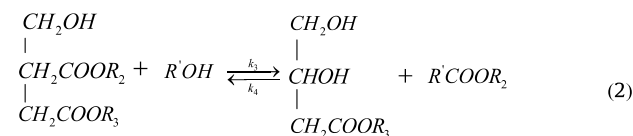
* O número total de carbonos inclui o carbono que faz ligação dupla com o oxigênio no final do ácido graxo (carbono carboxílico).

Fonte: adaptado de Gerpen et al. (2004)

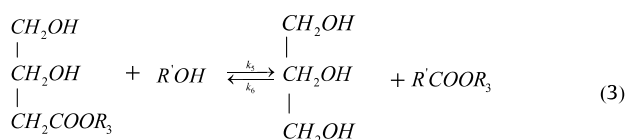
De forma mais detalhada, a transesterificação consiste em reações reversíveis onde o triglicerídeo é convertido gradualmente em diglicerídeos, monoglicerídeos e finalmente em glicerol, sendo que em cada etapa é liberado um mol de FAME. Por ser uma reação reversível deve-se utilizar excesso de álcool, ou seja, razões molares superiores à relação estequiométrica metanol/óleo de 3:1 imposta pela reação. As equações que descrevem o mecanismo da reação de transesterificação são apresentadas na Figura 3.



triglicerídeo álcool diglicerídeo alquil éster



diglicerídeo álcool monoglicerídeo alquil éster



monoglicerídeo álcool glicerol alquil éster

Figura 3 - Equações que descrevem o mecanismo de reação de transesterificação.

Durante a reação de transesterificação, o óleo, o álcool e o FAME são parcialmente miscíveis (STAVARACHE et al., 2005). Assim, a mistura reacional passa de um sistema bifásico (metanol-óleo) para outro sistema bifásico (fase rica em FAME-fase rica em glicerol), provavelmente por emulsificação. Este sistema reacional é efetivamente limitado pela transferência de massa e por isso deve ser avaliado, buscando alternativas que superem estas limitações.

2.1.1. Matérias-primas

O tipo e a disponibilidade de matéria-prima, método de produção, aditivos e custos operacionais contribuem para o custo final de produção de biodiesel. Entre estes fatores, o custo da matéria-prima apresenta maior contribuição no custo final de produção, podendo ser classificada em três tipos: óleos vegetais, óleos residuais de frituras e gordura animal (ATADASHI et al., 2010). Os óleos vegetais usados na produção de biodiesel podem ser comestíveis (soja, algodão, palma, girassol, amendoim, etc) e não comestíveis (pinhão manso, mamona, etc).

Óleos vegetais e gordura animal contêm ácidos graxos livres (AGLs), sendo que valores elevados destes ácidos aumentam o valor da acidez do óleo. Desta forma, o nível de ácidos graxos presente nos óleos e gorduras deve estar entre 0,5 e 3,0% para que a transesterificação catalítica homogênea seja bem sucedida (ATADASHI et al., 2010). Os ácidos graxos presentes reagem com o catalisador básico solúvel, reação paralela à transesterificação, formando sabão. Quantidade excessiva de sabão diminui a conversão da reação e dificulta os processos posteriores de separação (GERPEN et al., 2004).

A presença de água na matéria-prima também pode causar problemas. A água, em temperatura elevada, pode hidrolisar triglicerídeos e diglicerídeos formando ácidos graxos livres. (GERPEN et al., 2004).

Países como Brasil, Estados Unidos e países pertencentes à comunidade européia são autossuficientes na produção de óleos comestíveis, com quantidades excedentes para exportação. Desta forma, estes países utilizam como matéria-prima para a produção de biodiesel o óleo de soja (Brasil e Estados Unidos) e o óleo de canola (Comunidade Européia). A Figura 4 apresenta as principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil, sendo que a gordura bovina, um subproduto da

indústria de carne, é bastante usada na produção de biodiesel (21,94%), devido a seu baixo custo.

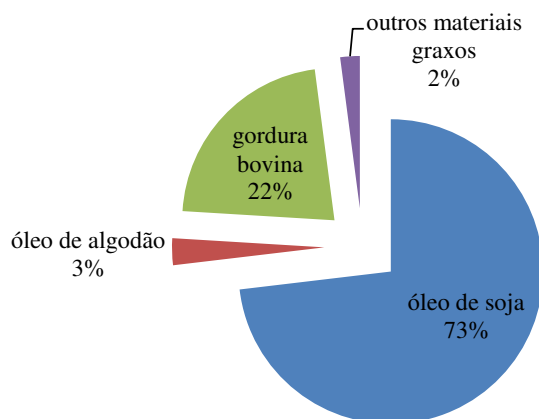


Figura 4 - Principais matéria-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil (ANP, 2015)

Com relação ao tipo de álcool que pode ser usado na reação de transesterificação tem-se o metanol, etanol, propanol, butanol. Dentre estes álcoois, o metanol e etanol são os mais consumidos. O metanol é particularmente mais utilizado devido ao seu baixo custo e vantagens químicas (MA & HANNA, 1999).

Conforme já mencionado, independente da matéria-prima utilizada, o uso de catalisadores na reação de transesterificação faz-se necessário. A única situação onde não há necessidade de se utilizar catalisadores na síntese de biodiesel é na reação de transesterificação em condições supercríticas (temperatura entre 280 e 400°C e pressões entre 10 e 30 MPa) (MARULANDA, 2012), embora alguns trabalhos reportados na literatura utilizem catalisadores mesmo nestas condições (WANG & YANG, 2007; SHARMA et al., 2011). Os catalisadores podem ser homogêneos, heterogêneos ou enzimáticos.

2.3. Catalisadores homogêneos

Os catalisadores homogêneos agem na mesma fase líquida da mistura reacional, podendo ser ácidos ou básicos. A transesterificação usando-se catalisadores básicos é bem mais rápida do que a catalisada por ácidos e por isso é a

mais usada industrialmente. Os principais catalisadores básicos, hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), são facilmente solubilizados em metanol, formando o metóxido de sódio e de potássio, respectivamente (DUBÉ et al., 2007). O álcool e o óleo vegetal devem ser substancialmente anidros e com baixo teor de ácidos graxos livres (AGLs) para evitar a formação de sabão.

O uso de catalisadores ácidos é interessante quando o óleo apresenta um grau de refinamento menor, ou teores altos de AGLs (óleo de fritura). Este tipo de catalisador tem a capacidade de catalisar reações de esterificação e transesterificação simultaneamente, porém com maiores razões molares metanol/óleo e maior tempo de reação, além de causar problemas de corrosão nos equipamentos. Ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido clorídrico (HCl) são os catalisadores ácidos mais utilizados (FREEDMAN et al., 1984).

A maior desvantagem dos catalisadores homogêneos é não poderem ser reutilizados ou regenerados, pois são consumidos na reação e o processo requer várias etapas de separação, resultando em elevação do custo de produção (JANAUN & ELLIS, 2010).

2.4. Catalisadores heterogêneos

Embora seja o processo mais aplicado na produção industrial de biodiesel, conforme já mencionado, a reação catalítica homogênea tem algumas desvantagens como baixa tolerância à presença de ácidos graxos livres e água, além de processos mais complexos de purificação. Assim, procurando minimizar estes problemas, vários pesquisadores têm estudado a reação catalítica heterogênea usando-se catalisadores sólidos (TALEBIAN-KIAKALAIEH et al., 2013). Existem três tipos de sólidos inorgânicos que podem ser usados como catalisadores em reações de transesterificação: sólido com característica básica, sólido com característica ácida e sólido com característica bi-funcional (ácida – básica).

2.4.1. Catalisadores heterogêneos alcalinos

Um grande número de catalisadores heterogêneos alcalinos têm sido desenvolvidos e estudados por diferentes autores (SHARMA et al., 2011; SEMWAL et al., 2011; KOUZU; HIDAKA, 2012), sendo que os óxidos metálicos são o grupo

de catalisadores mais estudados. Dentre esses óxidos destacam-se o óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de estrôncio, óxidos mistos e hidrotalcitas.

O óxido de cálcio é um óxido metálico de grande interesse pelos pesquisadores devido ao fato de possuir elevada força básica, requerer condições moderadas de reação (60 – 80°C) e ser obtido a partir de fontes de baixo custo (calcário, hidróxido de cálcio e resíduos contendo cálcio como: casca de ovo ou casca de ostras) (ZABETI et al., 2009). Segundo Kouzu e Hidaka (2012), o óxido de cálcio apresenta um desempenho catalítico superior aos demais catalisadores sólidos básicos na transesterificação de óleos vegetais com metanol. Por outro lado, é facilmente envenenado com CO₂ e água presentes no ar. Dessa forma, alguns pesquisadores têm testado a preparação de óxidos mistos a partir da combinação de CaO com outros óxidos metálicos, buscando aumentar sua atividade catalítica (GRANADOS et al., 2007; ALBUQUERQUE et al., 2008).

O óxido de magnésio sintetizado a partir da calcinação do carbonato de magnésio ou hidróxido de magnésio apresenta força básica fraca e solubilidade em metanol (ZABETI et al., 2009). Desta forma, para aumentar sua basicidade, o óxido de magnésio tem sido carregado com um metal ativo. Wen et al., 2010 sintetizaram MgO dopado com lítio, originando sítios básicos fortes, resultando no aumento da %FAME (93,9%) por meio da reação de transesterificação à 60°C, com razão molar metanol/óleo 12:1 e 9% de catalisador.

Sistemas de óxidos metálicos mistos podem melhorar as propriedades do óxido, principalmente quando cada componente difere substancialmente do outro. Taufiq-Yap et al. (2011) investigaram os óxidos mistos básicos CaMgO e CaZnO na transesterificação de óleo de mamona com metanol, comparando o desempenho catalítico e estabilidade destes catalisadores com as do catalisador CaO. Ambos catalisadores apresentaram elevado desempenho catalítico comparativamente à atividade do CaO, com conversões superiores a 80%, e foram facilmente separados do produto. Usando-se CaO como catalisador, a conversão decresceu significativamente após reuso em quatro corridas, enquanto usando-se CaMgO e CaZnO como catalisadores, a conversão decresceu levemente após a sexta corrida (TAUFIQ-YAP et al., 2011).

Particularmente serão detalhados a seguir aspectos relacionados aos óxidos mistos básicos do tipo perovskita, bem como do tipo hidrotalcita (óxidos mistos estudados neste trabalho).

2.4.1.1. Perovskita

Os óxidos mistos do tipo perovskita, representados pela fórmula ABO_3 , têm despertado interesse devido às suas propriedades físicas e químicas, podendo ser aplicados em diferentes áreas tecnológicas, tais como: cerâmicas elétricas, refratários e catálise heterogênea (POTDAR et al., 2000). Estes óxidos possuem uma estrutura octaédrica BO_6 levemente distorcida devido aos cátions A^{2+} presentes em sua estrutura (PAL et al., 2011). O emprego deste tipo de catalisadores ainda é pouco explorado na transesterificação de óleos vegetais.

Lima et al., (2012) sintetizaram o óxido misto zirconato de estrôncio ($SrZrO_3$) por meio de dois métodos distintos (co-precipitação e rota citrato) e avaliaram o desempenho dos catalisadores sólidos obtidos, na produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja com metanol. As reações foram conduzidas à temperatura de 60 °C, razão molar metanol/óleo 12:1, 3% de catalisador, durante 3 h. O catalisador preparado pelo método de co-precipitação não apresentou atividade catalítica, com conversão em monoéster igual a 1,6%. No entanto, o catalisador $SrZrO_3$ sintetizado via rota citrato em meio ácido apresentou excelente atividade catalítica, obtendo-se conversão de 98% FAME, mostrando-se promissor como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel.

Diferentes óxidos mistos do tipo perovskita ($CaMnO_3$, $CaZrO_3$, $CaTiO_3$ e $CaCeO_3$) foram sintetizados e avaliados por Kawashima et al. (2008) como catalisadores básicos heterogêneos na metanólise do óleo de canola. Os autores também avaliaram a mudança de atividade causada pela substituição do cálcio por bário, magnésio ou lantânio na estrutura perovskita. As amostras dos catalisadores foram preparadas pelo método do estado sólido, calcinadas a 1050°C. Devido a alta temperatura de calcinação, a área superficial dos catalisadores obtidos foi pequena, variando de 7,7 m^2g^{-1} para o $MgCeO_3$ a 0,71 m^2g^{-1} para o $Ca_2Fe_2O_5$. Quanto à basicidade, os catalisadores $CaMnO_3$, $Ca_2Fe_2O_5$ e $CaZrO_3$ apresentaram maior força básica (7,2 – 9,3). As reações foram conduzidas em um reator batelada, a temperatura de 60 °C, razão molar metanol/óleo 6:1 e 8% de catalisador, resultando em rendimentos variando de 79 a 92%. Os óxidos obtidos pela substituição do cálcio não apresentaram

atividade na produção de biodiesel (rendimentos em metil ésteres nulos). Os catalisadores CaZrO_3 e CaCeO_3 apresentaram maior estabilidade e rendimentos superiores a 80% em termos de ésteres, com grande potencial para serem utilizados como catalisadores heterogêneos básicos na produção de biodiesel (KAWASHIMA et al., 2008).

2.4.1.2. Hidrotalcita

A hidrotalcita, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3^{2-})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, constitui-se de uma argila aniônica natural que contém ânions carbonato, intercalados entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio. Os hidróxidos duplos lamelares, apesar de não serem abundantes na natureza, podem ser sintetizados no laboratório a um custo relativamente baixo. (WANG & JEHNG, 2011). A Figura 5 apresenta de forma esquemática a estrutura da hidrotalcita.

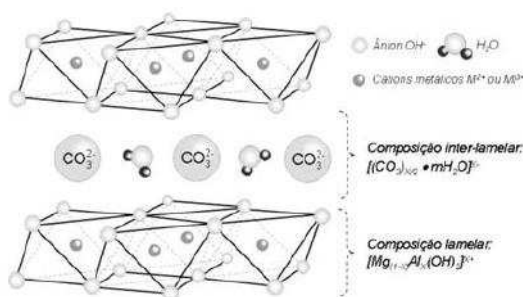


Figura 5 - Representação esquemática da estrutura da hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (SALOMÃO et al., 2010)

Segundo Xie et al. (2006) e Liu et al. (2007) a hidrotalcita não apresenta atividade catalítica para reações de transesterificação antes de ser calcinada. A calcinação a altas temperaturas ($>400\text{ }^\circ\text{C}$) decompõe sua estrutura formando-se óxidos mistos de Mg/Al, sendo que o óxido de alumínio fica disperso na matriz do MgO. Desta forma, temperaturas muito altas ($600\text{ }^\circ\text{C}$) devem ser evitadas para evitar a formação da fase espinela (MgAl_2O_4) e segregação da fase alumina. A reconstrução da hidrotalcita de Mg/Al decomposta pela calcinação é obtida quando a mesma é re-hidratada à temperatura ambiente (efeito de memória), podendo aumentar sua atividade catalítica (XI & DAVIS, 2008).

A hidrotalcita de Mg/Al calcinada tem sido considerada de grande interesse na reação de transesterificação devido à sua forte basicidade, grande área superficial e

volume de poros (CHANTRASA et al., 2012). A máxima basicidade da hidrotalcita foi observada ($0,48 \text{ mmol g}^{-1}$) para razão molar Mg/Al igual a 3,0 (XIE et al., 2006). Também tem sido aplicada como suporte de espécies catalíticas e na imobilização de enzimas para a síntese de biodiesel (GAO et al., 2008; ZENG et al., 2009).

Navajas et al. (2010) estudaram uma série de catalisadores comerciais do tipo hidrotalcita na reação de transesterificação e concluíram que esses possuem atividade catalítica menor que hidrotalcitas sintetizadas em laboratório, por co-precipitação.

Silva et al. (2010) indicaram a necessidade de otimização das condições reacionais de transesterificação para produção de biodiesel usando hidrotalcita, devido à necessidade de altas temperaturas para a obtenção de melhores rendimentos. Estes autores observaram também que após sua utilização, houve uma alteração estrutural do catalisador e sua recuperação com metanol e aquecimento a 200°C não promoveu a recuperação da estrutura da hidrotalcita.

Membranas de álcool polivinílico foram impregnadas com hidrotalcita e usadas como catalisadores na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol. As membranas foram tratadas, antes da impregnação, com anidrido acético e anidrido succínico (para modificar as propriedades hidrofóbicas/hidrofílicas da membrana de PVA) e também com ácido succínico (agente de reticulação). O catalisador suportado em membrana de PVA/anidrido succínico apresentou atividade catalítica superior em 20 vezes à atividade da hidrotalcita pura. Porém, a reação de transesterificação usando-se o catalisador suportado em PVA foi a que resultou maior conversão ($>90\%$ em tempo de reação em torno de 40 h) (GUERREIRO et al., 2010).

A Tabela 3 apresenta hidrotalcitas (HT) e respectivas condições reacionais e conversão/rendimento obtidas por diferentes autores. As temperaturas de calcinação adotadas foram de 450 ou 500°C .

Segundo Sharma et al (2011), embora o uso de hidrotalcitas como catalisadores heterogêneos na síntese do biodiesel, leve à obtenção de alta conversão e rendimento, requerem alta temperatura ($100 - 200^\circ\text{C}$) e consumo intenso de energia. A maioria desses catalisadores emprega alta razão molar metanol/óleo, resultando em elevado consumo de metanol, um solvente tóxico.

Tabela 3 - Catalisadores heterogêneos do tipo hidrotalcitas (HT)

Tipo	Condições reacionais				Conversão (C),	Referências
	M	T (°C)	t _{reação} (h)	Quantidade de catalisador (%)	Rendimento (Y) (%)	
Mg-Al HT	15:1	65	9	7,5	C=67	(XIE et al., 2006)
Na/HT	15:1	60	8	7,0	C=46	(HERNANDEZ & LABARTA, 2010)
Mg-Al HT	6:1	65	4	1,5	C=90,5	(ZENG et al., 2008)
Mg-Al HT	30:1	100	6	7,0	C=96,9; Y=86,6	(TRAKARNPRUK & PORNTANGJITLI KIT, 2008)
KF/HT	12:1	65	5	3,0	Y=92,0	(GAO et al., 2008)
Mg-Al HT	13:1	230	1	1,5	C=90,5	(SILVA et al., 2010)
Mg-Al HT comercial	12:1	60	24	2,0	C=50	(NAVAJAS et al., 2010)

M = razão molar metanol/óleo

2.4.2. Catalisadores heterogêneos ácidos

A reação de transesterificação por meio de catálise ácida heterogênea tem grande potencial para substituir a catálise ácida homogênea (JACOBSON et al., 2008). Porém, limitações associadas à baixa velocidade de reação e possibilidade de ocorrerem reações paralelas indesejáveis, pesquisas sobre o uso deste tipo de catalisadores não tem sido largamente exploradas. Os catalisadores sólidos ácidos são insensíveis ao teor de ácidos graxos livres, promovendo a reação de esterificação desses ácidos graxos (JITPUTTI et al., 2006). A Tabela 4 apresenta trabalhos usando-se diferentes catalisadores sólidos ácidos sob diferentes condições.

2.4.3. Catalisadores heterogêneos bi-funcionais

A maioria das reações catalisadas por sólidos ácidos ocorrem em temperaturas e razões molares elevadas. Como processo alternativo, tem sido pesquisado o uso de catalisadores bi-funcionais sólidos para a catálise de reações de esterificação e transesterificação simultaneamente, com a possibilidade de se trabalhar em temperaturas mais baixas do que a usada na esterificação (BORGES &

DÍAZ, 2012). A Tabela 5 apresenta alguns catalisadores sólidos bi-funcionais recentemente desenvolvidos.

Tabela 4 - Catalisadores heterogêneos ácidos

Catalisador (óleo)	Condições reacionais				Y (%)	Referências
	M	T (°C)	t _{reação} (h)	Quantidade de catalisador (%)		
Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ /WO ₃ (Óleo de soja)	40:1	250	20	4,0	90	(FURUTA et al., 2006)
ZS/Si (óleo de fritura)	18:1	200	10	3,0	98	(JACOBSON et al., 2008)
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ (semente algodão)	12:1	230	---	2,0	>90	(SHUIT et al., 2012)
S-ZrO ₂ (óleo de soja)	20:1	120	1	5,0	98,6	(GARCIA et al., 2008)

M = razão molar metanol/óleo; *Y* = rendimento

Tabela 5 - Catalisadores heterogêneos bi-funcionais

Catalisador (óleo)	Condições reacionais				Y (%)	Referências
	M	T (°C)	t _{reação} (h)	FFA (m%)		
K- Pumice (Óleo de fritura)	21:1	60	4	2,02*	90,9	(BORGES et al., 2011)
Quintinite-3T (óleo de canola)	12:1	75	2	-----	97,3	(KONDAMUDI et al., 2011)
Quintinite-3T (óleo de fritura)	12:1	75	6	15	97,7	(KONDAMUDI et al., 2011)
K/TiO ₂ (óleo de canola)	36:1	70	5	-----	100**	(SALINAS et al., 2010)

M = razão molar metanol/óleo; *Y* = rendimento; * Acidez expressa em mg KOH/g; ** os autores apresentaram como conversão

Outros aspectos importantes que devem ser considerados sobre os catalisadores heterogêneos são a lixiviação e capacidade de reuso (reciclabilidade) destes catalisadores, para que os mesmos possam efetivamente ser utilizados comercialmente em substituição aos catalisadores homogêneos.

Segundo Di Serio et al. (2010), especialmente os catalisadores básicos sólidos estão sujeitos ao efeito de lixiviação, dificultando a discriminação entre a contribuição catalítica homogênea e heterogênea. E ainda, a lixiviação do catalisador afeta a

qualidade do biodiesel, dificultando a sua separação e posterior purificação, elevando o custo de produção (HELWANI et al., 2009; ATADASHI et al., 2013).

Sharma et al. (2011) afirmaram que a maioria dos catalisadores heterogêneos usados na transesterificação sofre desativação e precisam ser reativados por calcinação ou lavagem com algum tipo de solvente (acetona, hexano, metanol). A desativação pode ocorrer devido à lixiviação, variação do estado de oxidação da fase ativa ou deposição (fouling) de substâncias orgânicas na superfície do catalisador (DI SERIO et al., 2012).

O uso de catalisadores heterogêneos sólidos implica em maior tempo de reação e muitas vezes temperaturas mais elevadas comparativamente ao uso dos catalisadores homogêneos. Este comportamento está associado à limitação a transferência de massa na fase líquida. Uma das alternativas de minimização desta limitação é o uso de catalisadores suportados. Os suportes, por serem materiais porosos, podem garantir maior dispersão dos catalisadores na superfície de seus poros, ampliando a área superficial ativa disponível. A alumina, o óxido de zinco e óxido de zircônio têm sido usados como suportes na produção de biodiesel (ZABETI et al., 2009). A tabela 6 apresenta reações de transesterificação usando-se diferentes catalisadores suportados.

Tabela 6 - Catalisadores heterogêneos suportados

Catalisador (óleo)	Condições reacionais				Y (%)	Referências
	RM	T (°C)	t _{reação} (h)	Quantidade de catalisador (%)		
CaO/Al ₂ O ₃ (Óleo de palma)	12:1	65	5	6	98,6	(ZABETI et al., 2010)
CaO/NaY (óleo de soja)	9:1	65	3	3	>95	(WU et al., 2013)
KOH/NaX (óleo de soja)	10:1	65	8	6	85,6	(XIE et al., 2007)

RM = razão molar metanol/óleo; Y= rendimento

2.5. Catalisadores enzimáticos

Os problemas inerentes aos processos químicos de transesterificação têm estimulado pesquisadores a avaliar o uso de diferentes catalisadores enzimáticos (principalmente lipase) na produção de biodiesel. Transesterificação enzimática evita reações paralelas, consomem menos energia, sendo um processo “eco-friendly”. Os problemas das reações catalisadas por enzimas é a necessidade do controle rigoroso dos

parâmetros da reação, a contaminação do produto com atividade residual enzimática e o custo do catalisador (MEHER et al. 2006). Algumas soluções têm sido pesquisadas, como lipases imobilizadas e usos de diferentes tipos de solventes (t-butanol, hexano, água) (BORUGADDA & GOULD, 2012). A Tabela 7 apresenta alguns resultados de pesquisas usando-se enzimas como catalisadores de reação de transesterificação a partir de diferentes matérias-primas.

Tabela 7 - Transesterificação a partir do uso de catalisadores enzimáticos

Fonte de enzima (óleo)	Condições reacionais				Y (%)	Referências
	RM	T (°C)	t _{reação} (h)	Solvente		
<i>Candida Antartica</i> (Semente de algodão)	4:1	50	24	t-butanol	95	(ROYON et al., 2007)
<i>Pseudomas cepacia</i> (Pinhão manso)	4:1	40	8	etanol	72	(STAMENKOVIĆ et al., 2011)
<i>Pseudomas fluorescens</i> (óleo de palma)	18:1	58	< 24	---	98	(MOREIRA et al., 2007)
<i>Candida Antartica</i> (Novozyme 435) (óleo de soja)	---	30	3,5	---	97	(SAMUKAWA et al., 2000)

RM = razão molar metanol/óleo; Y= rendimento

2.6. Tecnologias convencionais para a produção de biodiesel

Diversas tecnologias comerciais para a produção de biodiesel têm sido desenvolvidas e adaptadas. Atualmente, a maioria das plantas de biodiesel tem operado usando a tecnologia convencional de transesterificação catalítica homogênea básica ou ácida (OH et al., 2012).

O sistema mais usual para se produzir biodiesel por meio de reação de transesterificação consiste de um reator batelada com agitação. O uso de reatores contínuos do tipo tanque agitados (CSTR) tem se tornado uma variação comum do processo batelada. Como a reação de transesterificação é reversível, a obtenção de altos rendimentos e a conversão completa da reação se torna difícil de ser alcançada em um processo com uma única etapa, sem remoção de produtos (biodiesel e glicerina).

Segundo Kaplakarn & Peugtong (2007), um sistema com dois reatores em série e remoção de glicerina no primeiro reator antes de se alimentar o segundo reator promove um produto mais puro e melhor custo operacional do que apenas um reator. O

volume do primeiro reator pode variar, permitindo que o reator opere com um maior tempo de residência e concentração de reagentes e velocidade de reações maiores, obtendo-se uma maior extensão da reação.

Na Tabela 8 são apresentadas as principais características de três tecnologias convencionais para processos de produção de biodiesel usando transesterificação catalítica homogênea, sendo que todas elas permitem o uso de diferentes matérias-primas.

A produção de biodiesel usando catalisadores sólidos em substituição ao uso de catalisadores homogêneos implica na redução dos custos de produção devido à capacidade de reciclagem e reuso do catalisador e baixo consumo de catalisador (FURUTA et al., 2004). No entanto, segundo Talebian-Kiakalaieh et al (2013) existe somente uma planta industrial utilizando catalisador sólido por meio do processo denominado Esterfip HTM.

Os fundamentos do processo Esterfip HTM foram estudados pelo Instituto Francês de Petróleo (IFP) (BOURNAY et al., 2005), sendo que a Axens desenvolveu a tecnologia para sua aplicação comercial. A primeira unidade industrial iniciou suas atividades em março de 2006 (DI SERIO et al., 2012).

A Figura 6 apresenta o fluxograma do processo Esterfip HTM. Esta tecnologia consiste em um processo contínuo de transesterificação catalítica heterogênea, usando-se como catalisador óxido misto de Zn-Al (aluminato de zinco). O sistema é constituído de dois reatores de leito fixo em série. A reação é conduzida a alta pressão (3 -5 Mpa) e temperatura (210 – 250°C). O excesso de metanol é removido por evaporação parcial posteriormente a cada etapa de reação. O glicerol é separado para deslocar o equilíbrio da reação em direção à formação dos produtos.

A vantagem desta tecnologia é que a pureza do biodiesel obtido pode ser maior que 99%, com rendimento próximo a 100%, sem a etapa de purificação para remoção de água e material catalítico residual. Além disso, a glicerina pode ser produzida diretamente com alto grau de pureza de até 98%, sem contaminantes. Desta forma, este processo elimina as etapas de purificação e refinamento, diminuindo o custo total de produção. Por outro lado, apresenta como desvantagens: sensibilidade à presença de ácidos graxos livres e água (abaixo de 1000 ppm), necessidade de temperatura e pressão relativamente elevadas e somente pode-se usar óleo refinado como matéria-prima.

Tabela 8 - Tecnologias convencionais para a produção de biodiesel por meio de transesterificação catalítica homogênea

Empresa	Principais características
Pacific Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> • Processo semi-batelada a seco; três etapas de refinamento do produto (destilação a vácuo e etapas de refinamento a seco), levando a baixo consumo de metanol. • Com unidade de pré-tratamento, a matéria-prima pode conter até 15% de AGL. (gordura animal, óleos e graxas). • Produtividade e conversão do óleo em biodiesel questionáveis. • Glicerina com mais de 85% de pureza. • Água residual com menos resíduos tóxicos, simplificando seu tratamento.
Lurgi	<ul style="list-style-type: none"> • Processo contínuo, sistema de reatores duplo com fluxo cruzado de glicerina (patenteado) para maximizar a conversão. • Processo de separação de fases por gravidade. • Gordura animal, graxas e óleos com alto teor de AGL podem ser usados. • Rendimento em biodiesel pode alcançar 100% e glicerina com concentração até 80%. • Excesso de metanol é recuperado e reciclado • Uso de água para remoção dos subprodutos, geração mínima de resíduos.
Desmet Ballestra	<ul style="list-style-type: none"> • Processo contínuo com três etapas de reação, sendo a glicerina recuperada em cada etapa (estado da arte). • Com unidade de pré-tratamento, a matéria-prima pode conter até 5% de AGL. (gordura animal, óleos e graxas). • A dosagem dos reagentes é simples e precisa • Glicerina com concentração até 90%. • O processo de purificação envolve a separação do metanol não reagido, lavagem com ácido cítrico e solução aquosa. • Geração de água residual na etapa de refinamento

Fonte: adaptada de Oh et al. (2012).

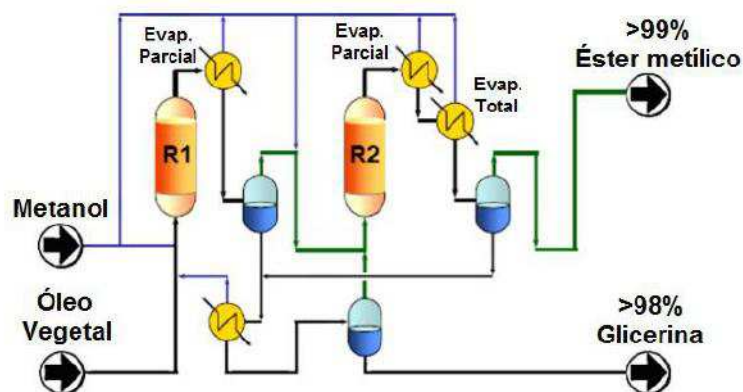


Figura 6 - Fluxograma simplificado do processo heterogêneo ESTERFIP - HTM (BOURNAY et al., 2005).

Contudo, a aplicação desta nova tecnologia abriu caminho para o estudo de novos catalisadores sólidos e também de processos de produção de biodiesel mais robustos, que melhorem os já existentes comercialmente (SON & KUSAKABE, 2011; TEIXEIRA et al., 2013). Dentre os diferentes campos de pesquisa sobre a síntese de biodiesel existe o estudo de métodos para a intensificação dos processos de produção de biodiesel apresentado a seguir.

2.7. Métodos de intensificação dos processos de produção de biodiesel

Considerando as desvantagens das tecnologias convencionais adotadas para a produção de biodiesel, novas tecnologias têm sido desenvolvidas usando-se a abordagem de intensificação de processo (IP). Para Stankiewicz & Moulijn (2000) IP pode ser definido como: “qualquer desenvolvimento de engenharia química que resulte em uma tecnologia compacta, mais limpa e mais eficiente energeticamente”.

Desta forma, as tecnologias de produção de biodiesel desenvolvidas, baseadas no conceito de IP, visam um menor tempo de reação, porém com alta conversão; baixa razão molar metanol/óleo; baixa concentração de catalisador e o mais importante, diminuição do custo operacional e de energia para a purificação e recuperação do glicerol, do catalisador e do excesso de álcool. Alguns processos emergentes, considerando a abordagem de intensificação do processo (IP) para a produção de biodiesel, são: coluna de destilação reativa, reator de membrana, reator de cavitação por impulso magnético de alta frequência, reator de cavitação ultrassônica (OH et al., 2012;

TALEBIAN-KIAKALAIEH et al., 2013a). Dentre estes processos, serão apresentadas pesquisas e alguns aspectos relacionados às tecnologias de reatores com membrana e reatores de cavitação ultrassônica, pois são temas de interesse deste trabalho.

De acordo com a IUPAC, um reator de membrana é definido como um dispositivo que combina reação e separação numa única unidade (CARO & NOACK, 2008). Neste tipo de reatores pode se ter membranas catalíticas ou não catalíticas (inertes), ou seja, a tecnologia de separação por membranas se baseia em dois princípios distintos: 1) separação baseada no tamanho da gota de óleo, requerendo neste caso uma membrana microporosa, a qual é tipicamente uma membrana cerâmica (BAROUTIAN et al., 2011) ou uma membrana de carbono (DUBÉ et al., 2007); 2) separação baseada em membrana catalítica, que envolve o uso de membranas poliméricas densas como álcool polivinílico (PVA), por causa da sua elevada capacidade hidrofílica, boas propriedades térmicas e boa resistência química (GUERREIRO et al., 2006; GUAN et al., 2006).

Dubé et al. (2007) foram precursores da utilização de reatores de membrana (membrana inerte) na produção de biodiesel. Estes autores propuseram um reator de membrana de fase dupla, aonde a transesterificação e separação do produto ocorrem simultaneamente. A partir de então, vários autores têm reportado a produção de biodiesel por meio de reatores de membranas inertes, sendo que os resultados obtidos evidenciaram a possibilidade de flexibilidade de matéria-prima, com eficiente separação e purificação, implicando na redução de etapas de lavagem (CAO et al., 2008; TREMBLAY et al., 2008; BAROUTIAN et al., 2011).

Segundo Shuit et al. (2012), embora altos rendimentos de biodiesel possam ser obtidos via membrana cataliticamente inerte (principalmente membrana microporosa cerâmica e de carbono), uma etapa posterior de lavagem com água ainda é necessária para purificar o biodiesel. O problema de purificação pode ser reduzido pelo uso de membranas cataliticamente ativas (sintetizadas a partir de membranas poliméricas), conforme estudado por Guerreiro et al. (2006), Sarkar et al. (2010) e Zhu et al. (2010).

O sucesso no desenvolvimento e comercialização de reatores de membrana para indústria do biodiesel, requer conhecimento em três principais áreas: catálise, tecnologia de membranas e cálculo de reatores. Contudo, propriedades desejadas, como propriedades mecânicas e morfologia da superfície de membranas (especialmente membranas poliméricas), usadas na produção de biodiesel, ainda não foram muito estudadas. E ainda, a maioria das reações de transesterificação por meio de membranas

poliméricas catalíticas tem sido conduzida em situações onde a membrana foi cortada em pequenos quadrados e carregada juntamente com os reagentes (GUERREIRO et al., 2010; SHI et al., 2010; ZHU et al., 2010). Entretanto, a capacidade de separação do glicerol da corrente do produto por meio de membrana polimérica sintetizada necessita ser estudada. O mesmo ocorre com o reator de membrana, onde os aspectos de engenharia ainda não passam do estágio de provas conceituais. Em síntese, o desafio é escolher a melhor combinação possível entre membrana e catalisador, tendo em vista que os reatores de membrana ainda operam em condições não otimizadas (SHUIT et al., 2012).

Recentemente, o uso de ultrassom na produção de biodiesel tem despertado interesse entre os pesquisadores (VELJKOVIC et al., 2012). O processo ultrassônico usando energia de onda sonora vibra mais que 20.000 vezes por segundo, correspondendo a uma faixa de frequências de 20 a 100 kHz, superior ao limite do ouvido humano (10 a 12 kHz) (TALEBIAN-KIAKALAIEH et al., 2013a).

A utilização de ultrassom de baixa frequência (UBF) na produção de biodiesel tem várias vantagens sobre a síntese convencional. A energia ultrassônica (UBF) melhora a transferência de massa entre os reagentes imiscíveis por meio de cavitação ultrassônica, reduz o tempo de reação, requer baixa quantidade de catalisador e consome de um terço a metade da energia consumida por agitação mecânica (STAVARACHE et al., 2005). E ainda, os catalisadores sólidos podem ser ativados pelo ultrassom. Neste processo o efeito produzido é o de deslocar os materiais que ocupam sítios inativos, aumentando a área superficial reativa e intensificando a mistura e a velocidade de transferência de massa. Entretanto, a irradiação ultrassônica pode causar lixiviação do catalisador sólido quando uma alta quantidade de catalisador é utilizada (VERZIU et al., 2009).

Vários pesquisadores têm reportado uma melhora no processo de síntese de biodiesel por meio de cavitação ultrassônica em sistemas catalíticos homogêneos (VELJKOVIC et al., 2012). No que se refere à produção de biodiesel empregando-se catalisadores heterogêneos, Ramachandran et al. (2013) apresentam uma revisão dos desenvolvimentos recentes no processo de transesterificação assistido por ultrassom.

Gryglewicz (1999) estudou a metanólise de óleo de canola usando metóxido de cálcio como catalisador. O processo empregou um banho ultrassônico (25 kHz, 300 W) sem controle de temperatura e foi comparado com a reação convencional, sob condição

de refluxo. O resultado foi uma redução no tempo de reação de 150 para 45 min, com um rendimento de 93% FAME.

Mootabadi et al. (2010) estudaram a transesterificação ultrassônica (20 kHz, 200 W) de óleo de palma e obtiveram uma melhora de 75%, 47% e 30% em relação ao uso de agitação magnética para os catalisadores CaO, SrO e BaO, respectivamente.

Kumar et al. (2010) também observaram uma redução significativa no tempo de reação com rendimento de 98,5 %FAME, para a reação de transesterificação do óleo de mamona sob a influência de ultrassom (24 kHz, 200 W), usando Na/SiO₂ como catalisador, comparado ao processo convencional, ambos a uma razão molar metanol/óleo de 9:1.

Estes resultados demonstram que as reações de transesterificação são influenciadas de maneira distinta pela agitação ultrassônica, dependendo da matéria-prima e catalisadores utilizados.

Embora os resultados apresentados até o momento demonstrem uma ação positiva no uso de reatores de cavitação ultrassônica na produção de biodiesel, Talebian-Kiakalaieh et al. (2013) apresentaram algumas desvantagens ao uso do ultrassom, tais como: a temperatura de reação é um pouco mais alta para reações longas, a quantidade do catalisador também é maior do que nos processos convencionais e por último, a potência do ultrassom deve ser mantida sob controle para evitar a formação de sabão em reações mais rápidas. E ainda, que o rendimento (FAME) pode ser reduzido pelo emprego de ultrassom em frequências mais altas (40 kHz).

2.8. Modelagem e otimização da produção de biodiesel

O desenvolvimento de unidades de produção de biodiesel, que venham a ser eficientes em termos de custos e da qualidade do produto final, requerem um esforço de pesquisa no sentido de otimizar o processo produtivo. Bezerra et al. (2008) afirmam que o método tradicional de otimização do processo de produção é demorado e caro. O autor justifica a afirmativa no fato de que a metodologia utiliza a variação de um único parâmetro por vez e que não leva em conta os efeitos interativos das variáveis, nem a total contribuição de cada parâmetro ao processo. Soma-se a isto custo dos equipamentos, energia e matéria prima. Assim, a implementação de ferramentas de modelagem como a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) ou de Redes

Neurais Artificiais (RNA) buscam reduzir os custos e o tempo de teste. A MSR quando aplicada em sistemas multi-variáveis permite o estudo da interação dos parâmetros do processo por meio de métodos estatísticos.

A MSR é uma combinação de técnicas matemáticas e estatísticas adequadas à análise dos efeitos produzidos por varias variáveis independentes no processo produtivo. O emprego da MSR em um modelo experimental de síntese de biodiesel permite a simulação de varias condições de transesterificação com boas estimativas de erro. Esta metodologia é eficaz na melhora, no desenvolvimento e na otimização de sistemas complicados (TALEBIAN-KILAKALAEH et al, 2013b).

Por outro lado, a utilização de redes neurais pode reduzir um grande número de ensaios laboratoriais, reduzindo assim custos. As RNAs são largamente utilizadas em vários campos da ciência, desde robótica até a previsão da velocidade do vento e particularmente no campo de investigação em energias renováveis ou áreas em que os métodos tradicionais falham.

Betiku et al. (2014) estudaram a modelagem matemática e a otimização dos parâmetros do processo de síntese de biodiesel a partir de óleo de *neem*, usando KOH como catalisador, por meio de RNA e MSR. O estudo demonstrou que a utilização de ambos os modelos conduziram a um rendimento máximo de 99 % FAME . Entretanto, o modelo RNA mostrou-se mais eficiente do que o MSR na otimização das variáveis de processo, alcançando melhores valores de R^2 (coeficiente de determinação) e MSR (raiz quadrada do desvio médio).

Betiku & Ajala (2014), em trabalho similar, modelaram e otimizaram, por meio de RNA e MSR, a síntese de biodiesel a partir de óleo de *yellow oleander* usando catalisador heterogêneo básico (cascas de *musa paradisiaca*). O resultado da pesquisa demonstrou que a otimização da reação de transesterificação usando os modelos RNA e MSR foi bem sucedida, obtendo-se rendimento de aproximadamente 95%. Segundo os autores, o modelo RNA também se mostrou uma ferramenta melhor e mais eficiente do que o MSR na otimização das variáveis do processo, devido a obtenção de maior valor de R^2 e menor valor de AAD (desvio médio absoluto).

Talebian-Kiakalaieh et al. (2013b) investigaram a reação de transesterificação de óleo de fritura utilizando como catalisador o ácido *heteropoly* (HPA). Os autores empregaram os modelos MSR e RNA para estudar a relação entre as variáveis de processo e a conversão de ácidos graxos livres e para predizer os parâmetros ótimos.

Ambos os modelos puderam de forma precisa predizer os resultados experimentais, sendo que o modelo MSR apresentou um $R^2=0,9987$, enquanto o modelo RNA um $R^2=0,9850$. Segundo os autores, estes resultados de R^2 demonstraram que o modelo MSR foi um pouco melhor que o modelo RNA no ajuste dos dados e capacidade de predição. Entretanto, a conversão nas condições otimizadas foi de 88,40% usando-se o modelo RNA, sendo melhor que a conversão de 87,98% obtida usando-se o modelo MSR.

No presente trabalho foram utilizados ambos os modelos (MSR e RNA) para a análise da influência das variáveis de processo na reação de transesterificação, sendo que o modelo RNA foi utilizado para a otimização das variáveis de processo, usando o método heurístico de colônia de formigas. Estes conceitos serão apresentados a seguir.

2.8.1. Inteligência artificial (IA)

O surgimento de Redes Neurais se deve ao desenvolvimento de pesquisa na área de Inteligência Artificial (IA). IA pretende compreender e assim modelar, utilizando algoritmos inspirados no funcionamento o cérebro humano e de outros seres vivos. De acordo com Barr & Feigenbaum (1981), IA é o ramo da Ciência da Computação dedicado ao desenvolvimento de sistemas computacionais inteligentes. O objetivo é fazer com que computadores solucionem problemas que exigem a utilização da inteligência humana. Baughman & Liu (1995) consideram a IA como um ramo da Ciência da Computação que não utiliza algoritmos e que envolve processamento simbólico na solução de problemas. Os algoritmos são cálculos numéricos e processos clássicos que especificam, passo a passo, a trajetória de execução dos cálculos que levarão à correta otimização da solução do problema, Por outro lado, o processamento simbólico envolve o uso de nomes e símbolos numéricos. Assim, se desenvolvem três tecnologias de IA: sistemas de lógica Fuzzy, sistemas especialistas e redes neurais. Este trabalho utiliza redes neurais para a análise de dados e avaliação de resultados.

2.8.2. Rede Neuronal artificial (RNA)

Hecht-Nielson (1990) definem uma rede neuronal como: “um sistema computacional composto por um número finito de nós (neurônios) altamente interconectados, que processam a informação por meio de uma condição dinâmica de

resposta a uma excitação externa”. O objetivo da rede neuronal é mapear um padrão de entrada em um padrão correspondente de saída. Este mapeamento é alcançado por meio do aprendizado obtido quando o sistema é submetido a um conjunto definido de dados de entrada que produzem uma saída correspondente. Assim, a rede aplica o que aprendeu a cada novo padrão de entrada para prever a saída apropriada. O funcionamento de uma rede neuronal assemelha-se a do cérebro humano. Os sentidos enviam ao cérebro a informação captada (padrão de entrada), que é processada pela complexa interação entre neurônios, que ao final produz uma resposta (padrão de saída) no formato apropriado. As redes neurais funcionam assim, empregam células computacionais simples (neurônios) interligadas de modo complexo que estão estruturadas de forma a modelar o funcionamento do cérebro humano.

As redes neurais se apresentam de varias formas, sendo que a rede neuronal de alimentação direta (*feedforward network*), utilizando algoritmo de propagação reversa (*back propagation algorithm*), é uma das mais utilizadas. Neste trabalho utilizou-se este tipo de rede neuronal.

A arquitetura típica de uma rede neuronal pode ser vista na Figura 8. A rede é formada pela interconexão de “nós” (*nodes*) e apresenta uma camada de entrada (*input layer*), pelo menos uma camada oculta (*hidden layer*) e uma camada de saída (*output layer*).

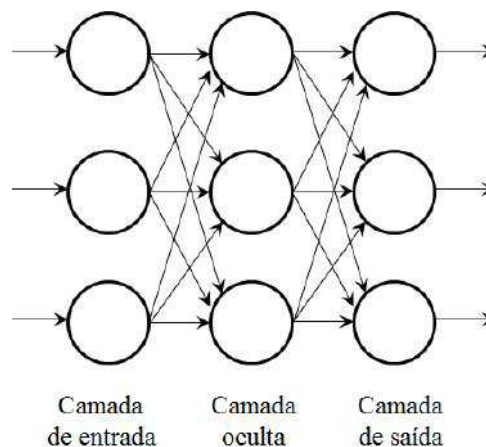


Figura 7 - Arquitetura típica de uma rede neuronal

O “nó” ou “neurônio” é o componente básico da rede neuronal e é um elemento de processamento, como mostra a Figura 8. O funcionamento básico da rede se dá por

meio de dados de uma fonte externa fornecidos à camada de entrada, que os encaminha à camada oculta para processamento, que uma vez finalizado, é disponibilizado à camada de saída para envio a um dispositivo externo. Internamente, quando a camada de entrada recebe dados de uma fonte externa, ela se torna “ativada” e passa a emitir sinais. Os sinais são captados por “nós” vizinhos que passam a emití-los a outros “nós” da vizinhança. Dependendo da força de interligação entre “nós”, os sinais podem inibi-los ou ativa-los. O resultado é um padrão de excitação que se manifesta na camada de saída.

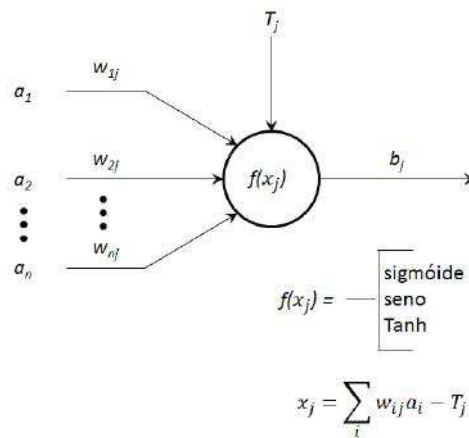


Figura 8 - Anatomia do j th nó que transfere a entrada a_i para a j th saída b_j por meio de um fator w_{ij} e uma função transferência $f(x_j)$. T_j é o limiar interno para o nó j .

Em uma rede neural o “nó” é o elemento de processamento responsável pela maioria dos cálculos efetuados pela rede, como mostra a Figura 7. Neste sentido, o resultado apresentado na saída de um “nó” (b_j) está sujeito à influência de alguns fatores. Observa-se na Figura 8 que os valores dos vetores de entrada a_i ($i=1$ até n) influenciam na saída b_j , assim como, o peso relativo (w_{ij}) de cada entrada a_i . Este peso relativo pode exercer um efeito inibidor ou excitador. Quando w_{ij} apresenta uma magnitude pequena em relação a outros sinais de entrada, a_i produzirá pouco ou nenhum efeito sobre o nó. Alternativamente, se w_{ij} é ajustado para que o produto $w_{ij} \cdot a_i$ seja positivo e preferencialmente de valor alto, o resultado é a excitação do nó. A inibição do nó se dá quando este produto é negativo.

Outro importante fator de influência na resposta de saída de um nó é o limiar interno do nível de entrada (*internal threshold*), denotado por T_j para o j th nó. Este fator

controla a ativação do nó. O processo envolve o somatório de todos os produtos escalares $w_{ij}.a_i$ e desta soma subtrai-se o valor do limiar interno do nível de entrada T_j .

O resultado é ativação total do nó x_j . Assim, quando T_j é positivo e de valor elevado, o nó tem um alto limiar interno de entrada, o que reduz ou negativa x_j , consequentemente inibindo o nó, ou seja, o nó não “dispara”. Inversamente, quando T_j é negativo ou zero, o nó tem um baixo limiar interno de entrada e consequentemente o nó é excitado, isto é, “dispara”. Na prática, alguns nós não possuem um limiar interno de nível de sinal de entrada, o significa que T_j é zero.

O último fator, mas não menos importante, que influencia a resposta de saída de um nó é sua função de transferência. O resultado obtido com o somatório dos produtos escalares $w_{ij}.a_i$ e a subtração de T_j , isto é, x_j ou ativação total do nó, é alimentado a uma função de transferência $f(x_j)$. Em teoria qualquer função $f(x)$ poderia ser escolhida. Entretanto, utilizam-se na prática as seguintes funções:

a) Função Sigmoid (Formato de S). (BAUGHMAN e LIU, 1995).

$$f(x) = \frac{1}{1+e^{-x}} \quad (1)$$

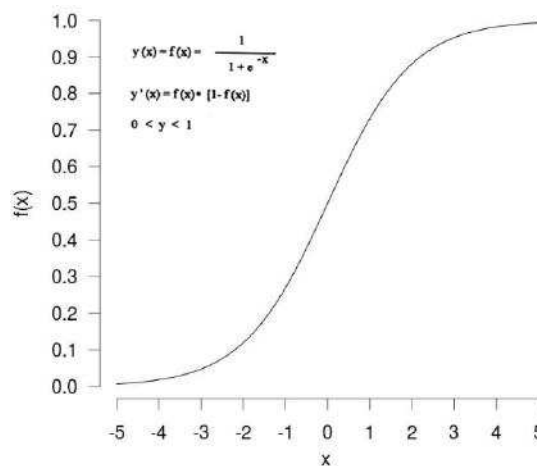


Figura 9 - Função sigmoid (forma de S).

A função Sigmoid é caracterizada pela limitação de valores superiores e inferiores, representada pela Equação 1 e Figura 9. Esta é a característica de uma função de limiar interno de nível de sinal de entrada (*threshold function*). Isto significa que com um baixo nível de sinal de entrada a função produzirá uma saída nula. Por outro lado,

um sinal de entrada alto, produzirá sempre um valor de saída igual a 1. Assim, a influência dos pesos relativos (*weight factor*) de cada sinal de entrada está bem definida, ou seja: $w_{ij} < \text{zero}$ o nó é inibido e para $w_{ij} > \text{zero}$ o nó é excitado.

b) Função Tangente Hiperbólica (*tansig*). (BAUGHMAN e LIU, 1995).

$$f(x) = \tanh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (2)$$

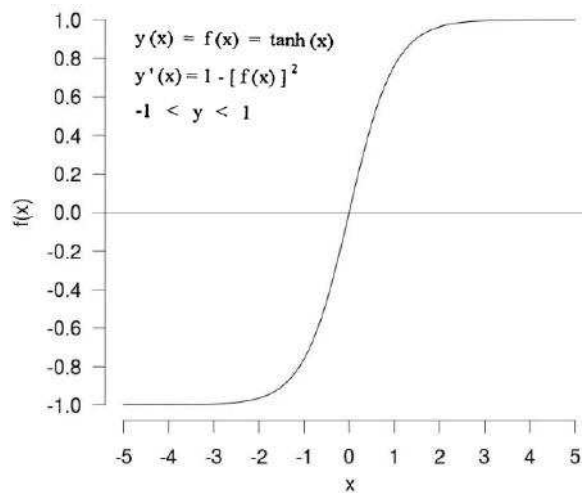


Figura 10 - Função de transferência tangente hiperbólica

A função tangente hiperbólica (Equação 2 e Figura 10), como no caso da função Sigmoide, também está limitada a valores superiores e inferiores. Nesta os limites são de -1 a + 1. Ambas as funções produzem redes neuronais de comportamento estável.

c) Função Linear (*purelin*) (BAUGHMAN e LIU, 1995)

A função de transferência linear é expressa pela Equação 3 a seguir, representada por uma reta passando pela origem.

$$f(x) = x, \quad -\infty < f(x) < +\infty \quad (3)$$

d) Função Gaussiana. (BAUGHMAN e LIU, 1995)

$$f(x) = \exp \left[-\frac{x^2}{2} \right] \quad (4)$$

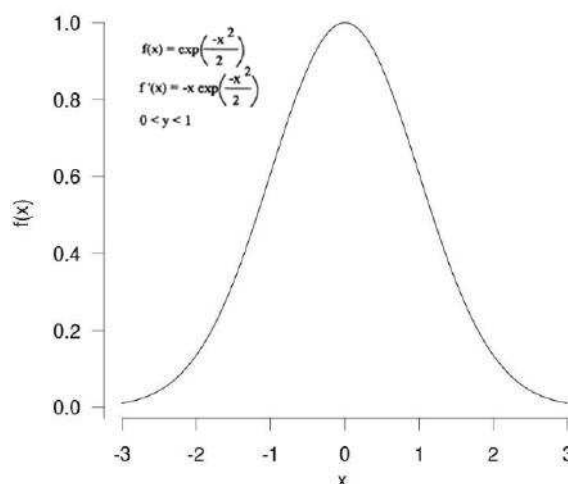


Figura 11 - Função de transferência gaussiana.

A Figura 11 mostra uma representação gráfica da função transferência gaussiana, expressa pela Equação 4.

2.8.3. Processo de otimização aplicado as RNAs

Os resultados obtidos por meio do processamento de dados em redes neurais devem fornecer respostas que sejam de interesse ao processo em estudo. Neste trabalho buscou-se otimizar o processo de transesterificação para a obtenção do maior percentual de FAME. Assim, as respostas de interesse em foco foram a temperatura, o tempo de reação, a razão molar metanol/óleo e a quantidade de catalisador. Neste sentido, a influência e a contribuição de cada um destes fatores, e suas interrelações, foram analisadas segundo o método conhecido como otimização por colônia de formigas ACO (*Ant Colony Optimization*).

O método ACO faz parte de uma gama de métodos de otimização que pode ser utilizado em diversos problemas de otimização, como os modelos que usam redes neurais. Alguns destes métodos utilizam derivadas, como é o caso dos métodos de Newton, Quase-Newton, Gauss-Newton e Levenberg-Marquardt e outros como Hooke Jeeves que não usam derivadas. Outros são conhecidos como métodos heurísticos, tais como: método de otimização de colônia de formigas, os métodos de enxame de partículas (PSO), de Algoritmo Genérico e de Monte Carlo.

De acordo com Puchkin (1969) e Schwaab & Pinto (2007), problemas que não possuem uma solução bem estabelecida, onde são boas as estimativas iniciais de solução e que são não lineares, a utilização de métodos heurísticos é especialmente útil. Estes métodos também possibilitam o aprendizado automático e a melhoria de estimativas, com redução do tempo de resposta. Estas estratégias provêm da observação de como se comportam, por exemplo, as colônias de formigas na otimização da busca de alimentos. O comportamento das colônias demonstra uma forma de aprendizado direcionado à solução eficiente do problema.

A base para o desenvolvimento dos algoritmos do método ACO é a analogia que se faz com uma colônia de formigas real. A abordagem utilizada é a de se reproduzir o comportamento de formigas, quase cegas, que estabelecem o caminho mais curto entre a colônia e a fonte de alimento. Uma formiga ao sair aleatoriamente de sua colônia deixa pelo caminho uma trilha de feromônio. Outra formiga ao sair, detecta o feromônio deixado pela companheira e, com um alto grau de probabilidade, o segue, depositando o seu próprio feromônio por este caminho. Assim, a probabilidade de uma terceira formiga seguir esta trilha é ainda mais alta. A trilha passa então a receber feromônio de outras formigas aumentando ainda mais a probabilidade de estabelecimento desta rota. O processo descrito baseia-se no conhecimento de que as formigas usam o feromônio como um meio de comunicação entre elas (MOHIT MATHUR et al, 2000). Este comportamento coletivo que se observa é auto-catalítico (*autocatalytic*), isto é, caracterizado por uma realimentação positiva (*positive feedback*), que se reforça e que rapidamente produz uma convergência de resultados (DORIGO et., 1996).

Neste estudo utilizou-se a metodologia ACO. Partiu-se do pressuposto de que os valores das variáveis escolhidas, aquelas que forneceriam em condições otimizadas, respostas de interesse, corresponderiam ao percurso de um número de “ n ” formigas, onde cada uma percorreria uma camada imaginária “ X_n ”. Assim, como mostra a Figura 12, uma dada formiga percorreria as camadas $X_1 = X_1^{opt}$, $X_2 = X_2^{opt}$, $X_3 = X_3^{opt}$, $X_4 = X_4^{opt}$ e $X_5 = X_5^{opt}$, onde os valores de X_i otimizados, são os valores de interesse P_i que fornecem, quando usados em conjunto, o melhor valor da função objetivo de interesse.

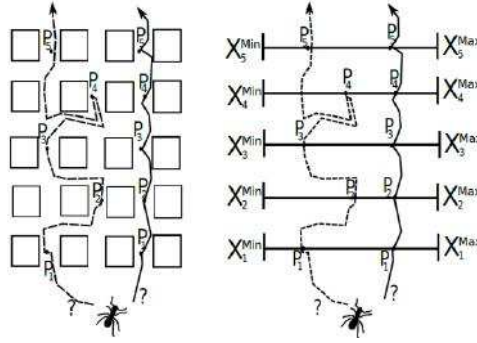


Figura 12 - Representação do caminho percorrido pela formiga que fornece $X_1 = P_1$, $X_2 = P_2$, $X_3 = P_3$, $X_4 = P_4$ e $X_5 = P_5$, na qual X_i ($i=1, 2, 3, 4, 5$) representa as variáveis que influenciam nas respostas (FISCHER, 2014).

A implementação de um algoritmo que represente a situação mostrada na Figura 12, considera que as formigas são capazes de selecionar caminhos que representem o conjunto de variáveis em função do nível de feromônio nelas encontrado. A função probabilística que descreve esta capacidade é dada pela Equação 5, onde: τ_i é atração da formiga ao nível de feromônio e η_i é a visibilidade do objeto. A função p_{ij} descreve a probabilidade de uma dada formiga em escolher um novo caminho (i) em lugar do antigo caminho (j). Assim, a cada nova busca, o valor obtido para a busca anterior é comparado com o este novo valor, para que se determine, ou não, a escolha de um novo caminho. Os coeficientes α e β referem-se ao balanço de feromônios.

$$p_{ij} = \frac{\tau_i^\alpha \eta_i^\beta}{\sum_{k=1}^N \tau_k^\alpha \eta_k^\beta} \quad (5)$$

A Equação 6 descreve a variação do nível de feromônio em função de sua taxa de evaporação ρ . Como ρ varia entre zero e um ($0 \leq \rho \leq 1$), a atração da formiga ao percurso com o maior nível de feromônio se dará quando a taxa de evaporação for zero. Assim, para $\rho =$ zero, mais rápido as formigadas escolherão o novo percurso.

$$\tau_i^{k+1} = (1 - \rho)\tau_i^k + \Delta\tau_i^k \quad (6)$$

A visibilidade do objeto pode ser representada pela equação $\eta = Q/F^{OBJ}$, onde Q é o parâmetro que dimensiona a quantidade de feromônio deixado por uma única formiga.

2.9. Cinética da reação de transesterificação

A reação de metanólise por catálise heterogênea é uma reação muito complexa, pois ocorre em um sistema trifásico, consistindo de um sólido (catalisador) e de duas fases líquidas imiscíveis (óleo e metanol). E ainda, podem ocorrer reações paralelas de saponificação dos glicerídeos e metil ésteres e neutralização dos ácidos graxos livres pelo catalisador.

Muitos autores investigaram a cinética de metanólise por catálise homogênea (VICENTE et al., 2005; STAMENKOVIC et al., 2008). Entretanto, a cinética de reações de metólise por catálise heterogênea tem sido pouco estudada (VELJKOVIC et al., 2009).

Hattori et al (2000) propuseram um mecanismo de cinco etapas com diferentes etapas determinantes da velocidade de reação de acordo com a basicidade do catalisador. Um modelo cinético baseado no mecanismo do tipo Eley-Rideal de três etapas, com a adsorção de metanol nos sítios ativos do catalisador como a etapa determinante da velocidade foi usado para a simulação da metanólise de acetato de etila e trioleína catalisada por MgO (DOSSIM et al., 2006).

Embora esses sejam modelos complexos para descrever esta reação, os autores Wang & Yang (2007) sugeriram um modelo cinético de primeira ordem mais simples. Este modelo foi aplicado para a reação de metanólise de óleo de soja, a altas temperaturas, na presença de nano-MgO. Segundo Singh et al. (2007), a cinética de metanólise de óleo de soja catalisada por óxidos metálicos puderam ser descritas por um modelo cinético de primeira ordem.

Similarmente, Veljkovic' et al. (2009) desenvolveram um modelo cinético de pseudo-primeira ordem para descrever a cinética da reação de transesterificação de óleo de girassol com metanol, catalisada por CaO. O modelo desenvolvido por Veljkovic' et al. (2009) foi aplicado neste trabalho e será descrito a seguir. Dentre as hipóteses assumidas para o desenvolvimento do modelo, destacam-se (VELJKOVIĆ et al., 2009).

- (1) O mecanismo de reação considerado assume que a reação ocorre entre o metanol adsorvido nos sítios ativos da superfície do catalisador e as moléculas de glicerídeo;
- (2) A taxa de transferência de massa do metanol até a partícula de catalisador e a taxa de adsorção do metanol na superfície do catalisador não limitam a taxa global do processo;
- (3) A taxa de difusão interna não influencia a taxa global da reação;

- (4) A taxa de adsorção do óleo de soja na superfície do catalisador no período inicial é determinada pela taxa de transferência do óleo até os sítios ativos na superfície do catalisador.
- (5) No início da reação, a taxa de transferência de massa do óleo até a superfície do catalisador influencia a taxa global do processo;
- (6) Na etapa seguinte, ou seja, na região onde não existe limitação à transferência de massa externa, a taxa global da reação é controlada pela taxa de reação entre o íon metóxido e o óleo;
- (7) A contribuição da catálise homogênea é desprezível (solubilidade do catalisador desprezível);
- (8) A conversão do óleo segue a cinética de pseudo-primeira ordem.

A reação global para a metanólise do óleo de soja é apresentada pela seguinte equação estequiométrica (Equação 7):



sendo, A = óleo ; B = metanol; R = biodiesel (FAME) e S = Glicerol

Igualando-se a velocidade de transferência de massa do óleo até a superfície do catalisador com a velocidade de reação do óleo na superfície do catalisador, de acordo com as hipóteses (4), (5) e (8) obtém-se a Equação 3:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k_{s,A} \cdot \theta \cdot a_m \cdot (C_A - C_{A,s}) \cdot \frac{m_{cat}}{V} = k \cdot C_{A,s} \quad (3)$$

sendo, $k_{s,A}$ o coeficiente de transferência de massa do óleo; θ a fração de sítios ativos na superfície do catalisador; a_m a área superficial específica do catalisador; C_A a concentração de óleo na fase líquida; $C_{A,s}$ a concentração de óleo adsorvida na superfície do catalisador por volume da fase líquida; m_{cat} a massa de catalisador e k a velocidade específica da reação de pseudo-primeira ordem.

O coeficiente de transferência de massa depende da composição da mistura reacional, da temperatura da reação e da velocidade de agitação.

Definindo o coeficiente de transferência de massa do óleo ($k_{m,A}$) conforme Equação 4 e substituindo na Equação 3, obtém-se a Equação 5 a seguir.

$$k_{tm,A} = k_{s,A} \cdot \theta \cdot a_m \cdot \frac{m_{cat}}{V} \quad (4)$$

$$k_{tm,A} \cdot (C_A - C_{A,s}) = k \cdot C_{A,s} \quad (5)$$

Rearranjando a Equação 5, a variável $C_{A,s}$ (não mensurável) pode ser expressa em termos de C_A (variável mensurável), conforme Equação 6.

$$C_{A,s} = \frac{k_{tm,A}}{k_{tm,A} + k} \cdot C_A \quad (6)$$

Substituindo a Equação 6 na equação da velocidade de reação (Equação 7) , obtém-se a equação da velocidade de reação em termos C_A (Equações 8 e 9).

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_{A,s} \quad (7)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = \left(k \cdot \frac{k_{tm,A}}{k_{tm,A} + k} \right) \cdot C_A \quad (8)$$

ou

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_{ap} \cdot C_A \quad (9)$$

sendo, k_{ap} a constante da velocidade aparente a uma dada temperatura. Esta constante considera a transferência de massa e a velocidade da reação química.

Caso a $k_{tm,A} \ll k$ (início da reação) a reação é limitada pela transferência de massa ($k_{ap} = k_{tm,A}$) e quando $k_{tm,A} \gg k$ (etapa posterior) a velocidade global de reação é controlada pela reação química ($k_{ap} = k$).

Defindo C_A em termos do grau de conversão do óleo de soja em biodiesel (x_A), tem-se:

$$C_A = C_{Ao}(1 - x_A) \quad (10)$$

Substituído a Equação 10 na Equação 9 e integrando-a obtém-se a Equação 11:

$$-\ln(1 - X_A) = k_{ap}t + C \quad (11)$$

sendo C a constante de integração.

Desta forma, tanto a velocidade de transferência de massa e a velocidade de reação obedecem a cinéticas de primeira ordem com diferentes constantes de velocidade ($k_{ap} = k_{tm,A}$ e $k_{ap} = k$), respectivamente.

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados o material e as metodologias utilizadas para o desenvolvimento da tese, envolvendo as seguintes etapas: síntese e caracterização dos catalisadores estudados; reação de transesterificação, análise da influência das condições operacionais (razão molar metanol/óleo, temperatura e quantidade de catalisador) na conversão em monoésteres de ácidos graxos (% FAME), otimização do processo de produção de biodiesel, ensaios de lixiviação, arraste e reuso dos catalisadores e métodos de análises físico-químicas.

3.1. Síntese dos catalisadores livres e suportados em membranas poliméricas

3.1.1. Catalisadores livres

Neste trabalho foram sintetizados três catalisadores distintos: Hidrotalcita de Mg/Al e catalisadores do tipo perovskita (CaCeO_3 e CaZrO_3).

O catalisador do tipo hidrotalcita foi sintetizado pelo método de co-precipitação conforme descrito por Guerreiro et al. (2010). Uma solução contendo 0,28 mol de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,09 mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foi misturada a uma solução contendo 0,84 mol de NaOH e 0,25 mol de Na_2CO_3 , à temperatura ambiente, sob vigorosa agitação. Posteriormente, a mistura foi mantida sob agitação a 60°C por 12 h. A amostra resultante (precipitado) foi filtrada e lavada com água deionizada até pH neutro. A hidrotalcita obtida foi seca em uma estufa a 60°C por 12h e em seguida calcinada sob fluxo de ar à 450°C por 6 h, com uma taxa de aquecimento de 2°C min⁻¹.

O óxido misto de estrutura tipo perovskita CaCeO_3 foi preparado conforme descrito por Lima (2006), a partir de soluções equimolares de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, usando água deionizada. As duas soluções foram misturadas e foi então adicionado rapidamente uma solução aquosa de Na_2CO_3 0,5 M, sob agitação vigorosa, até que o pH da solução se mantivesse igual a 8,0. O precipitado formado foi lavado com água deionizada e filtrado até pH neutro. A amostra foi seca a 65°C durante

20 h. Posteriormente a amostra foi triturada e calcinada, para ativação, com vazão de ar ($Q_{ar} = 30 \text{ mL/min}$) até 550°C à uma taxa de 2°C/min , mantida por 3 h nessa temperatura e elevada até 900°C à mesma taxa, mantida nessa temperatura por 10 h.

Por último, o catalisador CaZrO_3 (zirconato de cálcio), foi sintetizado utilizando-se o método do estado sólido, conforme descrito por Kawashima et al. (2008), a partir de uma mistura equimolar de ZrO_2 e CaCO_3 . A mistura foi moída (homogeneizada) por 10 min em um almofariz, sendo posteriormente calcinada. A calcinação foi realizada com fluxo de ar ($Q_{ar} = 30 \text{ mL/min}$) até 500°C a uma taxa de 2°C/min , mantida por 2 h nessa temperatura e elevada até 1050°C à mesma taxa, mantida nessa temperatura por 4 h.

As amostras dos três catalisadores sintetizados foram acondicionadas em um dessecador para posterior utilização.

3.1.2. Catalisadores suportados em matriz polimérica

Para o suporte (imobilização) dos catalisadores em matriz polimérica foram preparadas soluções dos seguintes polímeros: polivinil álcool (PVA, MM=72000, Merck) e polissulfona (PS, MM=75000, ACROS Organics™). A solução de PVA foi preparada pela dissolução de 10 g de PVA em 100 g de água destilada, sob agitação, à temperatura de 80°C por aproximadamente 2 h. O preparo da solução de polissulfona foi realizado pela dissolução de 20 g de PS em 80g de N, N dimetilacetamida, sob agitação à temperatura ambiente por 24 h.

À 20 mL da solução polimérica previamente obtida, adicionou-se o catalisador (massa variável), mantendo a mistura sob agitação durante 5 min à temperatura ambiente. Posteriormente, a mistura foi dispersa sobre uma placa de vidro e imersa em metanol por 25 min para inversão de fases. O catalisador suportado, na forma de um filme polimérico, foi seco à temperatura ambiente, cortado em quadrados de aproximadamente 100 mm^2 de área e armazenado em um dessecador. Destaca-se que o suporte de hidrotalcita na solução de PVA foi realizado conforme procedimento descrito por Guerreiro et al. (2010), ou seja, a solução polimérica contendo hidrotalcita foi mantida sob agitação durante 24 h para posterior inversão de fases e secagem.

3.2. Caracterização dos catalisadores sintetizados

De forma geral, para conhecimento das propriedades físico-químicas e desempenho dos catalisadores, foram realizadas as seguintes análises: análise da estrutura cristalina obtida (fases presentes), determinação da força básica, área superficial e análise morfológica. A Tabela 9 apresenta de modo discriminado os ensaios de caracterização e as respectivas amostras analisadas.

Tabela 9 - Discriminação dos ensaios de caracterização e amostras analisadas

Ensaios de caracterização	Amostras
Difração de Raio X (DRX)	Hidrotalcita, CaCeO_3 , CaZrO_3 , filme de PVA, CaZrO_3 suportado em PVA
Dessorção à temperatura programada (DTP de CO_2)	CaZrO_3
Análise de Brunauer–Emmett–Teller (BET)	CaZrO_3
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	CaZrO_3 , filme de PVA e CaZrO_3 suportado em PVA
Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (EIVTF)	CaZrO_3 virgem e reutilizado

3.2.1. Difração de raios X (DRX)

As estruturas cristalinas foram determinadas por meio de DRX. Os difratogramas foram obtidos num intervalo de 2θ entre 10° a 85° com passo de $0,02^\circ$ e tempo de varredura de $2^\circ/\text{min}$. As medidas foram realizadas em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando radiação $K\alpha$ do cobre com $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$. As estruturas dos catalisadores encontradas através de DRX foram analisadas qualitativamente por meio das fichas cristalográficas obtidas na *Inorganic Crystal Structure Database* – ICSD, uma plataforma de estruturas cristalinas disponibilizada no portal da Capes.

3.2.2. Dessorção à temperatura programada (DTP de CO₂)

A determinação da força básica e basicidade ($\mu\text{mol g}^{-1}$) foram obtidas pelo método de dessorção à temperatura programada (DTP de CO₂). A DTP foi conduzida no espectrômetro de massa QMS – 200 (BALZER). A amostra foi seca sob fluxo de argônio (Ar) a 110 °C ($5^{\circ}\text{C min}^{-1}$) por 120 min. Em seguida, foi resfriada à temperatura ambiente e iniciada a adsorção de CO₂ usando-se um fluxo de 30 mL min⁻¹ de uma mistura de 10% CO₂ /Ar por 20 min, seguida de purga com fluxo de Ar. Por último, a amostra foi aquecida até 827°C ($5^{\circ}\text{C min}^{-1}$) usando Ar como gás de arraste (30 mL.min⁻¹). A quantidade de CO₂ desorvida (basicidade) nesta etapa foi calculada usando-se um pulso de CO₂ puro como valor de referência.

3.2.3. Área Superficial (BET)

Os ensaios para determinação da área superficial (BET) foram realizados pelo laboratório de Engenharia de Processos e Produtos (LEPA/UNICAMP). Utilizou-se o equipamento BET NOVA 1200e *Surface Area & Pore Sizer Analyser* – versão 10.01 (*Quantachrome instruments*). As medidas foram feitas à temperatura de 77 K. Previamente à análise, as amostras foram tratadas à 90°C durante 24 h para a retirada de umidade.

3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica das partículas de CaZrO₃, na forma livre e imobilizada em PVA, bem como do filme de PVA (puro) foram determinadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram obtidas num microscópio de varredura eletrônica Carl Zeiss EVO MA 10.

3.2.5. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (EIVTF)

Com a finalidade de se analisar a composição do catalisador (CaZrO₃) antes e após ser usado na reação de transesterificação utilizou-se a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (EIVTF). As análises foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier Nicolet 6700 (*Thermo Scientific*). As medidas foram feitas no modo de transmitância pelo método KBr, com

resolução de 4 cm^{-1} (SCAN: 32-64).

3.3. Reação de transesterificação: Produção de biodiesel

O processo de produção de biodiesel consistiu nas etapas descritas pelo fluxograma apresentado na Figura 13, detalhadas a seguir.

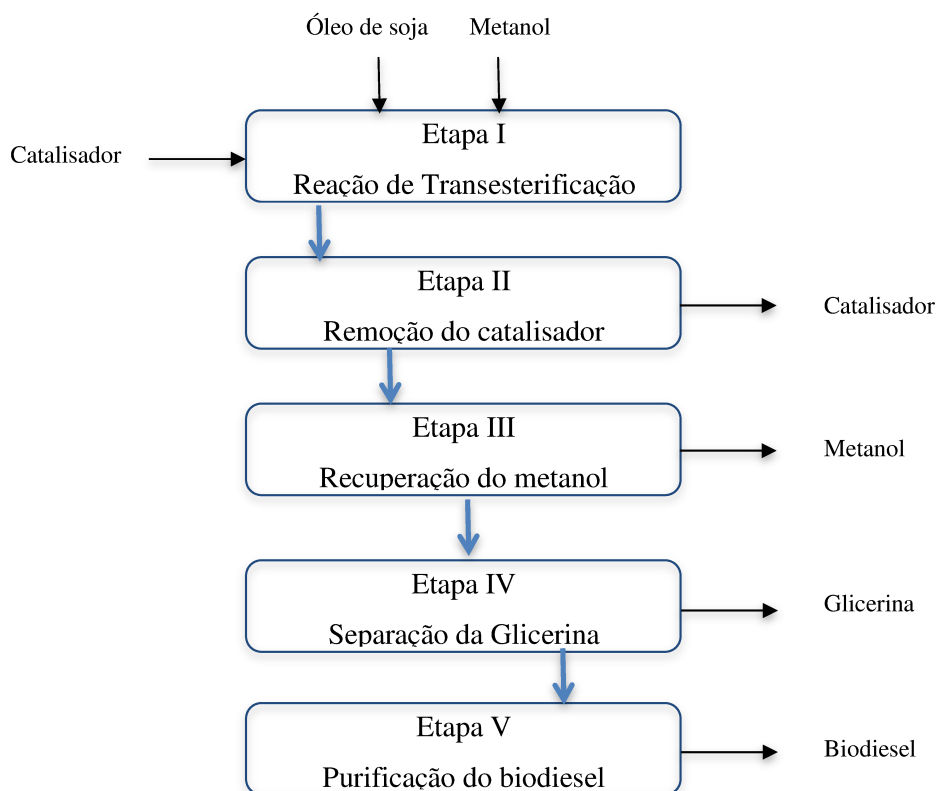


Figura 13 - Fluxograma das etapas para a obtenção do biodiesel

Etapa I: Todas as reações de transesterificação, usando os catalisadores sólidos sintetizados, na forma livre e suportados, foram realizadas a partir da reação de óleo de soja comercial LIZA (Cargill do Brasil) e álcool metílico (99,8% de pureza, VETEC, Brasil). As reações foram conduzidas em diferentes condições reacionais (temperatura, razão molar metanol/óleo, quantidade de catalisador e tempo de reação). Todos os ensaios foram realizados em reatores batelada, à pressão atmosférica. A manutenção da pressão foi garantida acoplando-se um condensador aberto, no topo do reator, proporcionando refluxo de metanol. Foram avaliadas quatro configurações distintas de reatores: reator com agitação magnética (RM), reator com agitação ultrassônica (RU),

reator com agitação ultrassônica e recirculação (RUR), reator com membrana catalítica espiral(RME).

Etapa II: A remoção do catalisador na forma livre foi realizada por centrifugação a 8000 rpm durante 10 min. Para o catalisador imobilizado não houve necessidade de centrifugação, sendo o mesmo retirado com o uso de uma espátula ou pinça.

Etapa III: O metanol em excesso foi removido por evaporação a vácuo usando-se um rotaevaporador modelo RV 10 IKA, à temperatura de 90°C durante 30 min e rotação de 160 rpm.

Etapa IV: A glicerina (fase mais densa) foi separada do produto final após o tempo de decantação de 24h, usando-se um funil de separação. O produto final (biodiesel bruto) foi acondicionado, sob-refrigeração, para posteriores análises físico-químicas.

Etapa V: Algumas amostras de biodiesel bruto foram lavadas com água pré-aquecida (80°C), decantadas para separação do biodiesel e água de lavagem, sendo então secadas por rota-evaporação e armazenadas sob-refrigeração para também serem analisadas.

A Figura 14 ilustra a montagem experimental básica para a síntese do biodiesel, usando-se reatores com agitação magnética (RM), encamisados ($V = 100$ mL), sendo a temperatura da camisa mantida por meio de banho termostático. Um sistema idêntico foi utilizado usando-se reator com recirculação ($V = 250$ mL), onde a agitação magnética foi substituída pela agitação promovida pela recirculação (fluxo ascendente) da mistura reacional e catalisador (Bomba peristáltica, Vazão de recirculação de 400 mL/min)



Figura 14 - Montagem experimental básica usando reator magnético para a síntese de biodiesel

A montagem experimental para as reações conduzidas em reatores com agitação ultrassônica (RU) e com agitação ultrassônica e recirculação (RUR) é ilustrada na Figura 15. As reações de transesterificação foram conduzidas em balão de fundo redondo com 02 bocas ($V = 125 \text{ mL}$ e 250 mL), onde a temperatura e agitação ultrassônica foram mantidas por um banho ultrassônico (Thornton – Inpec eletrônica, 23 kHz). Para a recirculação (fluxo ascendente) da mistura reacional e catalisador (reator RUR) foi utilizada bomba peristáltica com vazão de recirculação de $0,4 \text{ L/min}$.



Figura 15 - Montagem experimental referente ao reator com agitação ultrassônica

O sistema reacional utilizando-se o reator encamisado com membrana espiral (RME) é ilustrado na Figura 16. A membrana espiral consistiu de uma série de membranas, dispostas lado a lado, ao longo de uma tela, enroladas na forma de uma espiral. A membrana foi fixada no centro do reator ($V = 500 \text{ mL}$) e a recirculação (fluxo descendente) da mistura reacional foi realizada utilizando-se uma bomba de deslocamento positivo com vazão variável (MICROPUMP), fixando-se a vazão em $1,9 \text{ L/min}$.



Figura 16 - Sistema reacional usando reator com membrana espiral (RME)

A maioria dos experimentos foi realizada usando-se reator com agitação magnética, tais como: análise do desempenho catalítico dos catalisadores sintetizados, análise da influência e otimização das variáveis operacionais na produção de biodiesel e análise da estabilidade do catalisador. As demais configurações foram utilizadas em ensaios distintos e encontram-se especificadas ao longo do trabalho.

Os ensaios que serão apresentados a seguir, referem-se ao uso dos catalisadores CaZrO_3 e CaZrO_3 suportado em PVA. Estes catalisadores apresentaram melhor desempenho catalítico comparado aos demais catalisadores sintetizados neste trabalho, conforme será discutido no capítulo 4.

3.4. Análise da influência das variáveis operacionais na produção de biodiesel com zirconato de cálcio livre e suportado usados como catalisadores

3.4.1. Análise preliminar

A análise preliminar dos efeitos das variáveis operacionais (razão molar metanol/óleo, temperatura, quantidade de catalisador e tempo de reação) na produção de biodiesel foram realizadas para as reações de transesterificação com o catalisador CaZrO_3 livre (CaZrO_3) e também para as reações com o CaZrO_3 suportado em PVA (CaZrO_3 -PVA), ambas conduzidas no reator sob agitação magnética (100 mL).

Este estudo foi realizado traçando-se o perfil cinético das reações, verificando-se, então, a influência da quantidade de catalisador (4, 8 e 12%), temperatura (40, 55, 64 e 74°C) e razão molar metanol/óleo (5:1, 7:1 e 10:1) na % FAME. Estas condições foram especificadas de acordo com estudos prévios (KAWASHIMA et al., 2008; CHOUGHAN & SARMA, 2011). Destaca-se que para o catalisador CaZrO_3 – PVA, as quantidades de catalisador avaliadas foram de 4, 6 e 8% devido à limitação de formação do filme polimérico com quantidades de CaZrO_3 superiores à 8%.

As curvas de velocidade foram obtidas para cada condição coletando-se 1 mL de amostra em diferentes tempos de reação. As amostras foram centrifugadas e resfriadas após a coleta. A fase superior (metanol) e inferior (glicerina) foram descartadas e a fase intermediária (biodiesel) foi considerada para a determinação da % FAME.

3.4.2. Uso de superfície de resposta e redes neurais artificiais

A análise da influência das variáveis foi também determinada por meio de planejamento fatorial 2^3 , com três réplicas no ponto central, usando-se dois modelos distintos: superfície de resposta (MSR) para um tempo fixo de reação de 12 h e redes neurais artificiais (RNA), onde foi considerada a variação do tempo de reação.

Os níveis do planejamento experimental, especificados na Tabela 10, foram escolhidos com base em testes preliminares e em estudos sobre a reutilização do catalisador. No caso do catalisador suportado, a análise estatística foi realizada para razões molares metanol/óleo mais elevadas, devido ao fato de que a reutilização do catalisador suportado não foi satisfatória quando se utilizaram razões molares iguais as usadas nas reações de transesterificação com o catalisador na forma livre.

O modelo de superfície de resposta foi desenvolvido por meio do programa *Statistica 7.0* (StatSoft, inc.,Tulsa, USA). Os coeficientes dos modelos de regressão obtidos foram usados para quantificar o efeito das variáveis de processo na % FAME.

A topologia das redes neurais artificiais (RNA) desenvolvidas neste trabalho consiste de redes neurais *feedforward* (retroalimentação) com 03 camadas (camada de entrada, camada oculta e camada de saída), usando a técnica de *back propagation* (retropropagação), pacote AMORA para linguagem R (R Development Core Team 2014).

Tabela 10 - Planejamento de experimentos: reações de transesterificação

Variáveis	Símbolo	Níveis			
		CaZrO ₃ livre		CaZrO ₃ – PVA	
		+1	-1	+1	-1
Razão Molar metanol:óleo (M)	M	10	4	40	10
Temperatura (°C)	T	74	54	74	54
Quantidade de catalisador (m%)	C	8	4	8	4

A arquitetura das RNA's é apresentada na Figura 17. Na camada oculta adotou-se uma função transferência do tipo tangente hiperbólica (tansig) e na camada de saída, uma função de transferência linear (purelin).

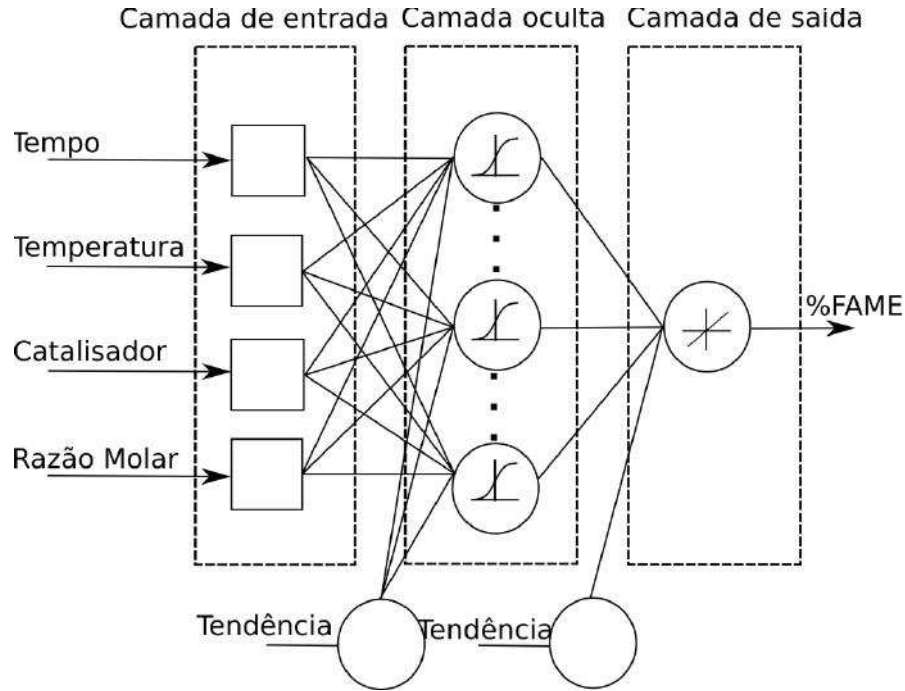


Figura 17 - Arquitetura das RNA's e respectivas camadas e neurônios

A camada de entrada é composta de 04 neurônios (tempo de reação, temperatura, quantidade de catalisador e razão molar metanol/óleo), a camada de saída possui apenas um neurônio (%FAME). Com relação à camada oculta o número de neurônios foi determinado a partir da seleção do número de neurônios ótimo de uma série de topologias, variando-se o número de neurônios entre 2 e 50. Esta escolha representa a melhor RNA. Desta forma, a seleção da melhor RNA foi determinada pelo efeito do número de neurônios no valor da raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE) e no valor do coeficiente de determinação (R^2). Os valores de R^2 e RMSE foram calculados a partir das equações 12 e 13, respectivamente.

$$R^2 = 1 - \sum_{i=1}^n \left(\frac{(y_{i,cal} - y_{i,exp})^2}{(\bar{y}_{exp} - y_{i,exp})^2} \right) \quad (12)$$

$$RMSE = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,pred} - y_{i,exp})^2}{n} \right)^{1/2} \quad (13)$$

Sendo,

N : número de dados experimentais;

$y_{i,cal}$: valores de %FAME preditos;

$y_{i,exp}$: valores de %FAME experimentais;

\bar{y}_{exp} : valor experimental médio.

A importância relativa das variáveis de entrada na %FAME foi determinada pelos valores dos pesos sinápticos, expresso pela Equação 14 (GARSON, 1991)..

$$I_j = \frac{\sum_{m=1}^{m=N_h} (|W_{jm}^{ih}| / \sum_{k=1}^{N_i} |W_{km}^{ih}|) \times |W_{mn}^{ho}|}{\sum_{k=1}^{k=N_i} \{ \sum_{m=1}^{m=N_h} (|W_{km}^{ih}| / \sum_{k=1}^{N_i} |W_{km}^{ih}|) \times |W_{mn}^{ho}| \}} \quad (14)$$

onde I_j é a importância relativa da j -ésima variável de entrada na variável de saída; N_i e N_h são os números de neurônios da camada de entrada e da camada oculta, respectivamente; W_s são os pesos conectores, os superescritos i , h e o referem-se às camadas de entrada, oculta e de saída, respectivamente; e os subscritos k , m e n referem-se aos neurônios de entrada, ocultos e de saída, respectivamente.

3.5. Otimização das variáveis de processo

A otimização das variáveis de processo (razão molar metanol/óleo, temperatura, quantidade de catalisador e tempo de reação) na produção de biodiesel foram realizadas para as reações de transesterificação com o catalisador CaZrO_3 livre (CaZrO_3) e também para as reações com o CaZrO_3 suportado em PVA (CaZrO_3 -PVA), ambas conduzidas em um reator sob agitação magnética (100 mL).

As condições operacionais ótimas visando a maximização da % FAME foram obtidas a partir dos modelos de rede selecionados, ou seja, àqueles desenvolvidos e validados para o estudo dos efeitos das variáveis operacionais na % FAME, usando-se o método heurístico de otimização denominado colônia de formigas ou ACO (*Ant Colony Optimization*), descrito previamente no capítulo 2, na seção 2.8.3.

3.6. Estudo da reação de transesterificação em configurações distintas de reatores usando-se CaZrO_3 livre e suportado.

Para o estudo da reação de transesterificação, inicialmente foram obtidos os dados experimentais da % FAME em função do tempo, à temperatura de 54 e 64°C, para configurações distintas de reatores, usando-se CaZrO_3 livre e suportado, totalizando 10 experimentos. Os reatores e respectivos catalisadores usados para a realização dos experimentos são apresentados na Tabela 11. A razão molar metanol/óleo e quantidade de catalisador foram as mesmas em todos os experimentos e seus valores foram determinados a partir dos resultados obtidos na otimização das variáveis operacionais.

Tabela 11 - Descrição dos reatores e respectivos catalisadores avaliados

Tipo de catalisador	Reator
CaZrO_3 livre	Reator com agitação magnética (RM)
	Reator com agitação ultrassônica (RU)
	Reator com agitação ultrassônica e recirculação (RUR)
CaZrO_3 – PVA	Reator com agitação magnética (RM)
	Reator com agitação ultrassônica (RU)

Para cada experimento foram coletadas amostras a cada 1 h, em um período de 16 h, para posterior análise do teor de FAME. Os dados obtidos experimentalmente foram ajustados ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, conforme proposto por Veljkovic´ et al. (2009), detalhado na seção 2.9, determinado-se as constantes cinéticas para cada configuração em função da temperatura. A partir dos resultados obtidos avaliou-se a influência do tipo de reator no comportamento cinético da reação.

3.7. Estabilidade dos catalisadores: CaZrO_3 e CaZrO_3 – PVA

Para se verificar a estabilidade dos catalisadores, foram realizados ensaios de lixiviação, ou seja, dissolução do catalisador CaZrO_3 em metanol; ensaios de arraste do catalisador CaZrO_3 – PVA e a reutilização de ambos catalisadores na reação de transesterificação.

3.7.1. Ensaios de lixiviação

Os testes de lixiviação foram realizados para o catalisador na forma livre, de acordo com procedimento experimental descrito por Badday et al. (2014). Nestes testes, 2 g de catalisador foram mantidos sob agitação em 5,2 mL de metanol, por 10 h à 64°C. Posteriormente, o catalisador foi separado por filtração, usando-se filtro millipore (0,45 µm), e o metanol recuperado foi reagido com óleo (RM 7:1) por 10 h na mesma temperatura. A % FAME obtida foi o parâmetro utilizado para se avaliar se houve ou não dissolução do catalisador em metanol e consequentemente verificar se houve ou não ocorrência da reação catalítica também na fase líquida (catálise homogênea).

3.7.2. Testes de arraste

Para se verificar o arraste do catalisador suportado em PVA, ou seja, a contribuição do catalisador na forma livre no processo catalítico, teste similar ao de lixiviação foi realizado com o CaZrO_3 – PVA. O catalisador foi mantido sob agitação em 21,8 mL de metanol, por 24 h à temperatura de 64°C. Posteriormente, o catalisador imobilizado foi retirado do meio reacional e adicionado ao metanol remanescente 30 g óleo (RM 20:1), mantendo-se a reação por 24 h a 64°C. Utilizou-se a %FAME obtida para se avaliar se houve ou não arraste do catalisador pelo metanol.

3.7.3. Testes de reuso

A estabilidade dos catalisadores CaZrO_3 (livre e suportado) foi avaliada considerando-se o reuso destes catalisadores em reações de metanólise com óleo de soja com razões molares distintas de metanol:óleo. Os testes foram realizados por meio de reações consecutivas (batelada sequencial), com e sem recuperação (pré-lavagem) dos catalisadores. Com relação à recuperação dos catalisadores, diferentes procedimentos foram realizados e serão descritos a seguir.

O catalisador CaZrO_3 , após separação da mistura reacional por centrifugação, foi inicialmente lavado com hexano. O catalisador e o hexano foram mantidos sob agitação vigorosa durante 5 min, à temperatura ambiente, num agitador de tubos, sendo posteriormente filtrado à vácuo e seco à 60°C por 12 h. Utilizou-se também extrator

sohhlet, com o hexano mantido a 100 °C.

Com o objetivo de se comparar a eficiência de recuperação em função do solvente utilizado para lavagem, o mesmo procedimento foi adotado, à temperatura ambiente, lavando-se o catalisador com acetona, com secagem posterior à temperatura de 60°C por 12 h. O mesmo procedimento foi realizado para lavagem com metanol.:

Para a recuperação do catalisador suportado (CaZrO_3 – PVA), o mesmo foi separado da mistura reacional, inicialmente lavado com hexano à temperatura ambiente, conforme procedimento descrito anteriormente. Procedimento idêntico foi realizado para lavagem com acetona. Posteriormente, foi seco por 12h à 60°C. Também foi realizada lavagem intermediária com metanol sob agitação magnética e ultrassônica (23Hz) por 12h, na temperatura de reação. Destaca-se que neste procedimento o catalisador foi reutilizado sem secagem prévia.

3.8. Análises físico-químicas

O acompanhamento das reações de transesterificação, bem como a qualidade do biodiesel produzido foram avaliados pela medição do teor de ésteres metílicos de ácidos graxos (% FAME). Análises complementares (índice de acidez, massa específica, viscosidade cinemática e teor de água) foram realizadas para caracterização do óleo de soja utilizado.

3.8.1. Teor de ésteres metílicos de ácidos graxos (% FAME).

O teor de ésteres metílicos de ácidos graxos (%FAME) representa, neste trabalho, a conversão do óleo de soja em biodiesel, ou seja, em ésteres metílicos de ácidos graxos derivados do óleo de soja. A legislação brasileira, através da resolução ANP 45/2014, especifica que o teor mínimo de ésteres contidos no biodiesel comercializado em todo território nacional seja de 96,5% em base mássica, conforme EN14103. (BRASIL, 2014)

A análise da % FAME foi realizada de acordo com o método contido na norma EN14103, usando-se um cromatógrafo a gás CG2010-AF equipado com injetor Split da Shimadzu e autoinjector AOC-20i acoplado a um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar específica, RTX-WAX, de 30 m × 0,25 µm x 0.25 µm, para a

separação de ácidos graxos usando hélio como gás de arraste. Uma solução de heptadecanoato de metila foi usada como padrão interno.

O teor de ésteres metílicos, expresso em porcentagem mássica (% FAME), foi calculado conforme Equação 15. O intervalo de integração compreendeu todos os picos do cromatograma entre o meristato de metila (C14) e o pico correspondente ao éster metílico em C24:1.

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \quad (15)$$

Sendo,

$\sum A$: área total dos picos entre C14 e C24:1;

A_{EI} : área do pico correspondente ao heptadecanoato de metila;

C_{EI} : concentração (mg/mL) da solução de heptadecanoato de metila utilizada;

V_{EI} : volume (mL) da solução de heptadecanoato de metila utilizada;

m : massa da amostra (mg);

3.8.2. Índice de acidez (IA)

A acidez livre dos óleos e gorduras decorre da hidrólise parcial dos triglicerídeos formando ácidos graxos livres, sendo quantificada pelo índice de acidez. Este índice expressa o estado de conservação de um óleo, sendo definido como a massa (em mg) de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres em 1,0 g de amostra (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Altos índices de acidez, ou seja, altos teores de ácidos graxos livres (AGL) presente nos óleos ou gorduras, diminuem o rendimento das reações de transesterificação catalítica homogênea, devido a ocorrência de reações paralelas de saponificação. Desta forma para se evitar estas reações, a matéria-prima deve conter teores de AGL inferiores a 0,5 %m (MEHER et al, 2004; GERPEN, 2005). E ainda, elevada acidez presente nos óleos combustíveis afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão e pode ter ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (QI et al., 2009). Segundo ANP 45/2014, o índice de acidez máximo permitido para o biodiesel comercializado no Brasil é de 0,5 mg KOH g⁻¹.

Os índices de acidez determinados para o óleo de soja utilizado e biodiesel sintetizado seguiram a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), apresentada a seguir.

Em um erlenmeyer com capacidade de 125 mL, dissolveu-se 2g de amostra com 25,0 mL de solução neutra de éter etílico: etanol (2:1) em volume. Após a adição de 2 gotas de solução 1% de fenolftaleína, titulou-se a amostra com solução padrão de hidróxido de potássio 0,1N até a coloração rósea persistente. Um ensaio em branco foi conduzido paralelamente. A determinação do índice de acidez foi calculada em função do volume de solução de hidróxido de potássio gasta na titulação. Os resultados foram obtidos de acordo com a Equação 16.

$$IA = \frac{5,2 V f}{m_a} \quad (16)$$

sendo,

IA= Índice de acidez (mg KOH g⁻¹)

V = volume (mL) de solução de KOH gasto na titulação

f = fator de correção da normalidade da solução básica

m_a = massa da amostra (g)

3.8.3. Massa específica (ρ)

As medidas de massa específica foram realizadas por gravimetria utilizando o picnômetro de Gay-Lussac. Nesse método, o picnômetro foi calibrado com água destilada em temperatura definida de análise (25°C), determinando seu volume real. Portanto, fez-se necessário o uso de um banho termostático para controle da temperatura de amostragem, balança digital e termômetros também calibrados.

Para a calibração do picnômetro, primeiramente encheu-se o picnômetro com água destilada evitando a formação de bolhas em seu interior e o colocou dentro do banho termostático inicialmente a uma temperatura de 10°C ± 2. Posicionou-se o picnômetro dentro do banho termostático de forma que ele não se movimentasse devido à circulação de água. O picnômetro foi mantido durante 20 minutos dentro do banho para que fosse atingido o equilíbrio térmico. Após esse período, secou-se a vidraria e pesou-se. De posse da massa medida e da densidade da água na temperatura indicada (Valor Tabelado) obteve-se o volume real do picnômetro.

3.8.4. Viscosidade cinemática (ν)

A viscosidade é uma propriedade física inerente aos óleos vegetais, definida como a resistência de um fluido ao escoamento, a uma dada temperatura.

A utilização de óleos combustíveis com alta viscosidade pode ocasionar depósitos em várias partes do motor. Desta forma, a redução da viscosidade cinemática é a maior razão para que óleos e gorduras sejam convertidos em alquil ésteres, tornando-a mais próxima da viscosidade do diesel de petróleo (KNOTHE & STEIDLEY, 2007). Segundo a legislação brasileira, a viscosidade cinemática do biodiesel comercializável, medida à 40 °C, deve atender ao limite de 3,0 – 6,0 mm²s⁻¹ (BRASIL, 2014).

O cálculo da viscosidade cinemática foi obtido a partir da determinação da viscosidade dinâmica (mPa s), utilizando-se um viscosímetro da marca Brookfield (DV-III ULTRA), dividida pela massa específica da amostra (óleo ou biodiesel), conforme Equação 17.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (17)$$

onde,

ν = viscosidade cinemática à 40 °C (mm²s⁻¹)

μ = viscosidade dinâmica à 40 °C (mPa s)

ρ = massa específica (kg m⁻³)

O viscosímetro é equipado com cilindros de diferentes diâmetros (*spindles*), utilizando-se o cilindro adequado conforme a viscosidade do fluido. De acordo com metodologia do equipamento, para a medida de viscosidade dos produtos das reações de transesterificação foi utilizado um cilindro com *spindle* de referência S-18 e volume da amostra de 6,7 mL. Para o óleo de soja foi utilizado um cilindro com *spindle* de referência S-31 e volume da amostra de 9,0 mL. O viscosímetro foi acoplado a um banho termostático, permitindo assim mensurar a viscosidade a 40°C. Os valores de viscosidade reportados neste trabalho referem-se a valores médios, obtidos por triplicata de leitura a uma taxa de cisalhamento de 39,6 s⁻¹.

3.8.5. Teor de água

A presença de água na reação de transesterificação é indesejável, pois leva a ocorrência de reações paralelas de saponificação, diminuindo o rendimento da reação, dificultando a separação do glicerol da fase éster, aumentando a viscosidade e promovendo formação de emulsão (FREEDMAN et al., 1984; KONDAMUDI et al., 2011).

O limite do teor de água no biodiesel, segundo legislação nacional vigente, é de 200 mg kg⁻¹, admitindo-se variação de +50 mg kg⁻¹ neste limite para o produtor e de +150 mg kg⁻¹ para o distribuidor (BRASIL, 2014).

O método usado para se determinar o teor de água (ppm) das amostras (óleo de soja e biodiesel) está de acordo com a norma ASTM D-6304, método Karl Fischer, por meio um aparelho Karl Fischer Coulométrico (Metrhom).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo é apresentada inicialmente a caracterização dos três catalisadores sintetizados, caracterização do óleo de soja utilizado e respectivos testes de atividade catalítica. Posteriormente, considerando-se apenas o uso dos catalisadores CaZrO_3 e $\text{CaZrO}_3 - \text{PVA}$, apresentam-se a análise da influência das condições operacionais (razão molar metanol/óleo, temperatura, quantidade de catalisador e tempo de reação) na conversão em monoésteres de ácidos graxos (% FAME), a otimização do processo de produção, o comportamento cinético da reação de transesterificação em diferentes configurações e a análise da estabilidade dos catalisadores.

4.1. Caracterização dos catalisadores sintetizados

Os catalisadores sintetizados foram submetidos aos métodos de caracterização descritos na seção 3.2. Os resultados obtidos serão discutidos a seguir, para cada catalisador sintetizado, sendo eles: óxido misto de Mg – Al (tipo hidrotalcita) preparado por co-precipitação; óxidos mistos do tipo perovskita CaCeO_3 e CaZrO_3 preparados por co-precipitação e método do estado sólido, respectivamente e, por último, o catalisador $\text{CaZrO}_3 - \text{PVA}$.

4.1.1. Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX possibilitou a identificação das estruturas dos catalisadores sintetizados, conforme será discutido a seguir.

O difratograma do óxido misto Mg – Al é apresentado na Figura 18, sendo típico do óxido misto com razão $\text{Mg}/\text{Al} = 3$, calcinado à 450°C por 6 h (YANG et al., 2002). Durante a calcinação ocorreu a decomposição da hidrotalcita, ou seja, a estrutura lamelar desapareceu, resultando apenas a fase MgO do tipo periclase (estrutura cúbica). Este resultado indica que os óxidos de alumínio estão dispersos na matriz do MgO sem a segregação da fase MgAl_2O_4 (fase espinela), ou seja, houve a formação de uma solução sólida de magnésio e alumínio (SILVA et al., 2010). O surgimento da fase espinela ocorre em hidrotalcitas ($\text{Mg}/\text{Al}=3$) calcinadas a temperaturas acima de 500°C ,

e pode ser uma das razões para o decréscimo de sua atividade catalítica na reação de transesterificação (XIE et al., 2006).

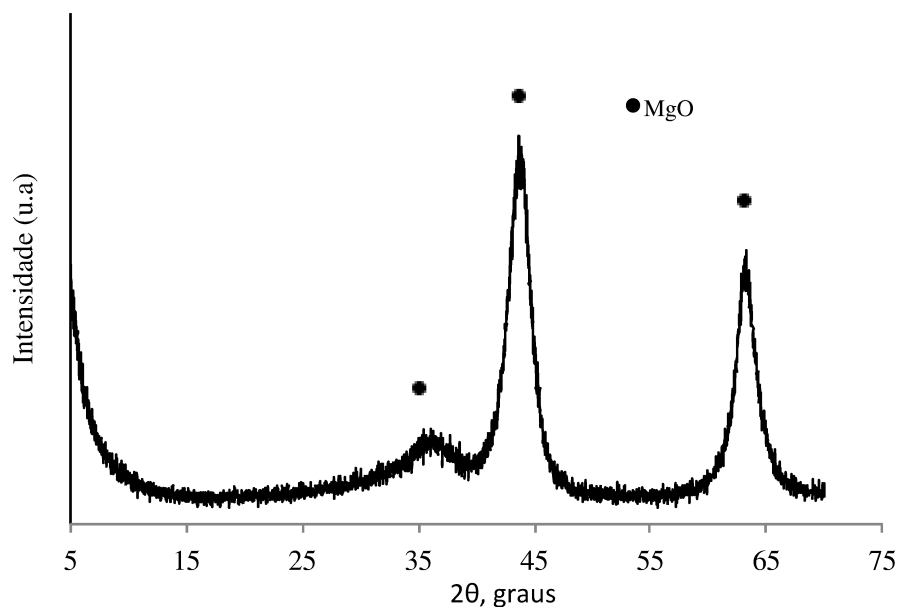


Figura 18 - Difratograma da hidrotalcita (Mg/Al=3) calcinada à 450°C.

Com relação aos óxidos mistos do tipo perovskita, CaCeO_3 e CaZrO_3 , os difratogramas obtidos são apresentados nas Figuras 19 e 20, respectivamente.

Na Figura 19, os picos de difração de maior intensidade ficaram em torno de $2\theta = 28,48^\circ$ [111], $33,00^\circ$ [200], $47,36^\circ$ [220], $56,19^\circ$ [311], $58,93^\circ$ [222], $69,22^\circ$ [400], $76,48^\circ$ [331], $78,84^\circ$ [420], e podem ser relacionados à estrutura cristalina do óxido misto $(\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})\text{O}_{1,9}$ de acordo com padrão ICSD:180859. Observa-se também no difratograma, picos de óxido de cálcio (ICSD:28905), caracterizando uma fase adicional na amostra. Como foi obtido um óxido misto com estrutura distinta da fase perovskita (CaCeO_3), o mesmo passará a ser denominado, neste trabalho, como óxido misto $\text{CaO} - \text{CeO}_2$.

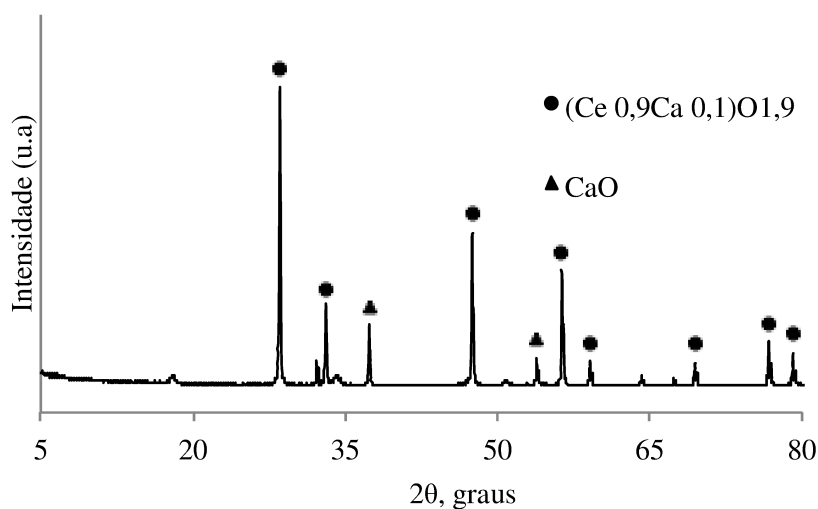


Figura 19 - Difratoograma do óxido misto $\text{CaO} - \text{CeO}_2$ calcinado a 900°C .

Na Figura 20, observa-se que a fase predominante no difratograma apresenta estrutura cristalina do tipo perovskita CaZrO_3 (ICSD: 56094), com a presença das fases adicionais CaO (ICSD:28905) e ZrO_2 (ICSD:66783) em menores quantidades. Resultado semelhante foi obtido por Kawashima et al. (2009) que também preparou o catalisador CaZrO_3 pelo método do estado sólido.

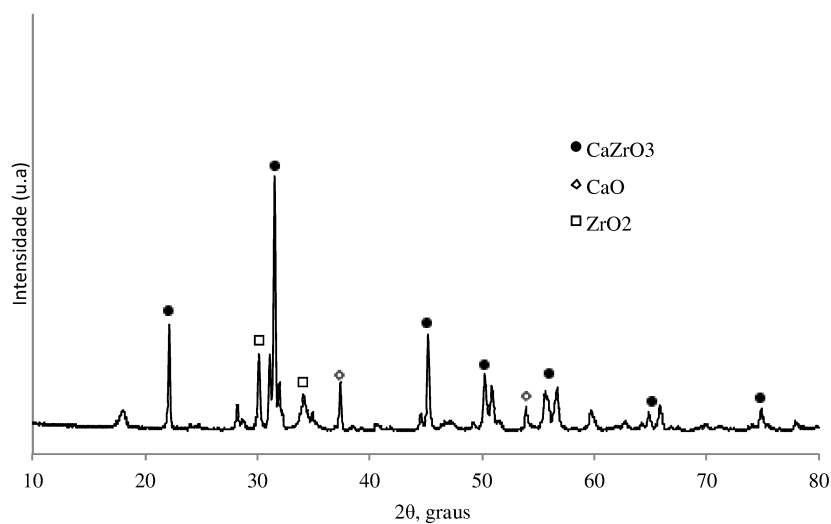


Figura 20 - Difratoograma do óxido misto CaZrO_3 calcinado à 1050°C .

A análise da estrutura do $\text{CaZrO}_3 - \text{PVA}$ foi realizada comparando-se os

difratogramas obtidos para o PVA, CaZrO_3 – PVA e CaZrO_3 (Figura 21). No difratograma referente à amostra de PVA, observa-se um pico amplo em torno de $2\theta = 20^\circ$, que corresponde a estrutura cristalina do álcool polivinílico apresentando célula unitária monoclinica (KHARAZMI et al., 2014). O difratograma referente à estrutura do CaZrO_3 – PVA apresenta picos correspondentes ao PVA ($2\theta = 20^\circ$) e picos de CaZrO_3 de intensidade inferior aos picos que caracterizam a estrutura do CaZrO_3 na forma livre, devido a dispersão do catalisador no filme polimérico.

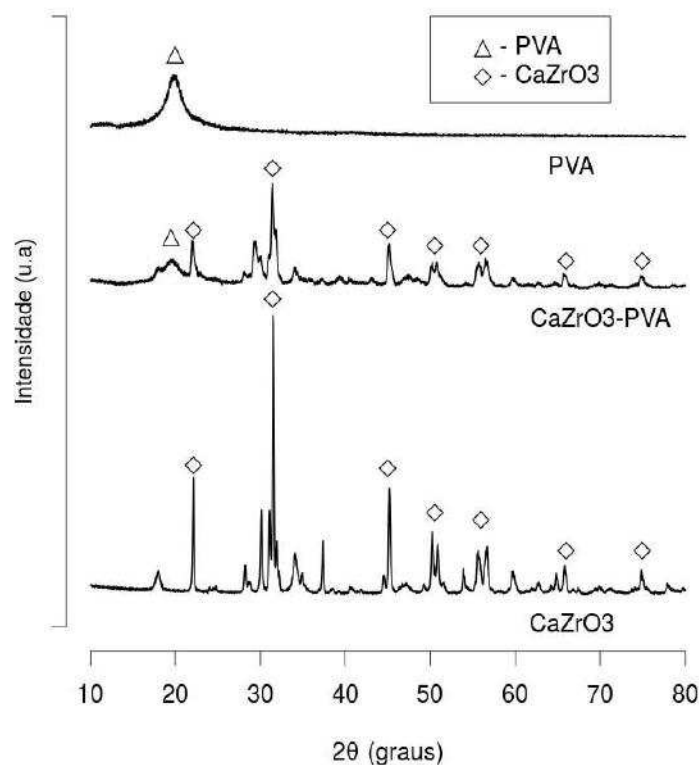


Figura 21 - Difratograma das amostras de PVA, CaZrO_3 – PVA e CaZrO_3 .

A partir dos resultados obtidos de difração de raios X pode-se concluir que houve a formação dos óxidos mistos de Mg – Al a partir da calcinação da hidrotalcita à 400°C , óxido misto $\text{CaO} - \text{CeO}_2$ e óxido misto CaZrO_3 do tipo perovskita, sendo que na síntese dos dois últimos óxidos houve a formação de fases adicionais. O catalisador CaZrO_3 – PVA foi obtido sem que houvesse alteração da estrutura do tipo perovskita (CaZrO_3) quando o catalisador na forma de pó foi suportado em PVA.

As análises subsequentes referem-se apenas aos catalisadores CaZrO_3 e CaZrO_3 – PVA.

4.1.2. Dessorção à temperatura programada (DTP – CO_2)

A análise de DTP – CO_2 foi realizada para se determinar a basicidade do catalisador CaZrO_3 . O perfil de DTP obtido é apresentado na Figura 22. Dividindo-se este perfil em três faixas de temperatura (menor que 200°C , de 200°C a 450°C e superior à 450°C) e associando-as aos efeitos de forças atuantes nas estruturas, pode-se caracterizar qualitativamente o material obtido quanto a força básica (MAZZONI, 2007).

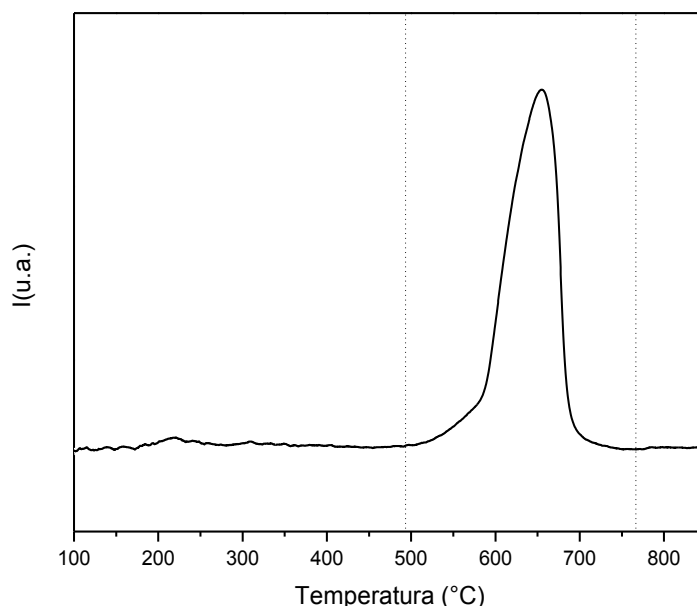


Figura 22 - Perfil de DTP – CO_2 para o catalisador CaZrO_3 calcinado a 1050°C .

Desta forma, neste espectro (Figura 22) pode-se identificar a presença de sítios básicos sob o efeito de forças de ligação/interação distintas (fraca e forte). O pico de intensidade fraca que aparece na região de temperatura de 200°C pode ser atribuído ao CO_2 fisissorvido (Di Serio et al., 2006). O pico de dessorção de CO_2 que aparece na região máxima de temperatura (entre 500 e 700°C) pode ser atribuído à presença de sítios básicos fortes. A existência de sítios fortes na superfície do CaZrO_3 pode ser resultante da introdução do íon Ca^{2+} na estrutura do óxido binário (ZrO_2) (TAUFIQ-

YAP et al., 2011). A quantidade de CO₂ dessorvida (basicidade) foi calculada usando-se um pulso de CO₂ puro como valor de referência, obtendo-se o valor de 191,0 µmol CO₂/g. O valor da basicidade obtido para o catalisador CaZrO₃ foi comparado aos valores de basicidade dos óxidos binários CaO (290,42 µmol CO₂/g) e ZrO₂ (2,5 µmol CO₂/g) reportados por Taufiq-Yap et al. (2011) e Kus (2003) respectivamente, conforme resumido na Tabela 12. Observa-se que a força básica do catalisador CaZrO₃ é similar à força básica do CaO (intervalos de temperatura de dessorção próximos), sendo que a quantidade de sítios básicos disponíveis por grama de CaZrO₃ (basicidade) é inferior à do CaO, representada na Tabela 12, pela quantidade de CO₂ dessorvido por grama de catalisador.

Tabela 12 - Força básica dos catalisadores CaO, ZrO₂ e CaZrO₃.

Catalisadores	CO ₂ dessorvido	Temperatura (intervalos)	Temperatura (picos)
	(µmol CO ₂ /g)	°C	°C
CaO ^(a)	290,4	550 – 750	615
ZrO ^{(b)*}	2,5	190 – 500	130
CaZrO ₃	191,0	500 – 700	650

(a) Taufiq-Yap et al. (2011), (b) Kus (2003)

4.1.3. Área Superficial (BET)

A medida de área superficial específica, usando-se o método de BET, foi obtida apenas para o catalisador CaZrO₃, pois foi o catalisador selecionado para o estudo do processo de produção de biodiesel, dentre os catalisadores sintetizados neste trabalho. A área encontrada foi de 4,6 m²/g, valor considerado baixo e coerente com a área superficial obtida por Kawashima et al. (2008) para o CaZrO₃ sintetizado pelo mesmo método utilizado neste trabalho (método do estado sólido). Segundo Porta et al. (1999), embora as perovskitas sejam altamente resistentes a altas temperaturas, apresentam baixos valores de área superficial (< 5 m²g⁻¹), pois geralmente são sintetizadas por meio de reação no estado sólido partindo-se de óxidos e requerem altas temperaturas no processo de síntese. Acredita-se que a pequena área superficial do CaZrO₃ obtida, sugerindo que o material seja não poroso, contribua para sua impregnação no filme polimérico (PVA) e ainda seja favorável para a utilização do filme catalítico obtido como membrana catalítica em reatores de membrana, onde ocorre simultaneamente a

reação de transesterificação e a separação do produto por meio de membrana seletiva.

4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica das partículas de CaZrO_3 , na forma livre e suportada em PVA e do filme de PVA foram determinadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens obtidas são apresentadas na Figura 23.

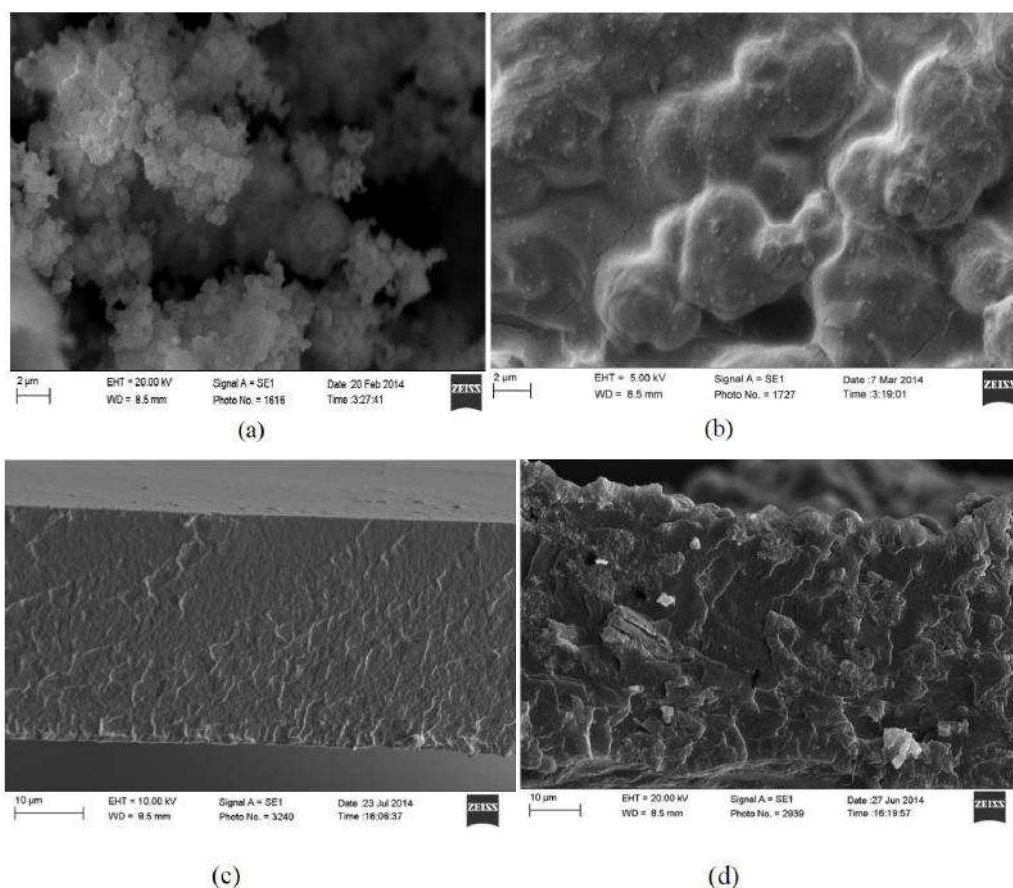


Figura 23 - Imagens de MEV: vista superior da amostra de CaZrO_3 na forma de pó (a) e suportado em PVA (b), seção transversal do filme de PVA (c) e do filme de CaZrO_3 – PVA (d).

Como pode ser visualizado na Figura 23a, as partículas de CaZrO_3 , na forma de pó, formam aglomerações compactas de partículas densas e estão de acordo com imagens de MEV do CaZrO_3 obtidas por Kalinkin et al. (2014). A Figura 23b mostra que o suporte do catalisador em PVA foi adequado, pois houve a cobertura completa das partículas de CaZrO_3 pelo filme de PVA. A imagem da seção transversal do filme

de PVA (Figura 23c) mostra o filme polimérico com estrutura densa, ou seja, com baixa porosidade. A Figura 23d, expressa a seção transversal do CaZrO_3 – PVA, apresentando o catalisador disperso por toda seção transversal do filme polimérico, ratificando o resultado visualizado na Figura 23b.

4.2. Caracterização físico-química do óleo de soja

A Tabela 13 apresenta parâmetros físico-químicos analisados para o óleo de soja refinado, de acordo com metodologias descritas na seção 3.8.

Tabela 13 - Parâmetros físico-químicos do óleo de soja refinado.

Parâmetro	Unidade	Lote 1	Lote 2
Massa específica à 25°C	kg m^{-3}	915	913
Viscosidade Cinemática à 40°C	$\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	29,6	30,1
Índice de acidez	mgKOH g^{-1}	0,37	0,39
Teor de água	mg kg^{-1}	405,21	420,15

Conforme observado na Tabela 13, os resultados obtidos estão em conformidade com os limites especificados para o óleo de soja refinado (BRASIL, 2005). Dentre os parâmetros apresentados, o baixo índice de acidez ($< 1,0 \text{ mg KOHg}^{-1}$) e baixo teor de água são favoráveis a não ocorrência de reações paralelas de saponificação, o que implicaria em diminuição do rendimento da reação (Shahid et al., 2011). Desta forma, as características físico-químicas obtidas demonstraram que o óleo de soja utilizado nos experimentos foi apropriado, sem a necessidade de tratamento prévio.

4.3. Ensaio de atividade catalítica

A atividade catalítica dos óxidos mistos (Hidrotalcita de $\text{Mg} - \text{Al}$, $\text{CaO} - \text{CeO}_2$ e CaZrO_3) na forma de pó e suportados em PVA e PS foram avaliadas por meio de reações de transesterificação do óleo de soja e metanol, em um reator com agitação magnética vigorosa, mantidas à temperatura de 64°C, medindo-se o teor de ésteres metílicos de ácidos graxos (% FAME). Avaliou-se também a atividade catalítica do filme de PVA. Os filmes catalíticos obtidos foram cortados em pequenos quadrados

com área de aproximadamente 100 mm² (Figura 24) e mantidos em metanol por 12 h antes do início da reação. As razões molares metanol/óleo adotadas nos testes de atividade, tempo de reação e a quantidade de catalisador (% m/m) foram especificadas com base em valores obtidos na literatura (KAWASHIMA et al., 2008; GUERREIRO et al., 2010; BORGES; DÍAZ, 2012). Os testes foram realizados a 64°C e com 8% do catalisador livre e 4% do catalisador suportado. Diferentes valores de razão molar metanol:óleo e de tempo reacional foram aplicados em cada experimento, conforme apresentado nas Tabelas 14 e 15.

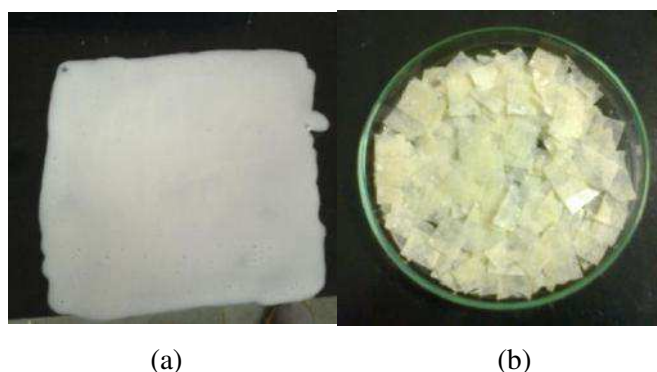


Figura 24 - Imagens do filme de (a) CaZrO₃ – PVA e (b) fragmentos de Hidrotalcita de Mg/Al – PVA

Os resultados (% FAME) obtidos, considerando os catalisadores na forma de pó e suportados em PVA são apresentados nas Tabelas 14 e 15, respectivamente.

Tabela 14 – Desempenho catalítico (%FAME) – catalisadores na forma de pó

Exp	Catalisador	Tempo de reação (h)	M (metanol/óleo)	FAME (%)
1	Hidrotalcita Mg/Al	5	10:1	42,4
2			20:1	93,2
3		10	10:1	92,6
4			20:1	94,8
7	CaO–CeO ₂	10	7:1	91,4
8		24	20:1	-----
9	CaZrO ₃	10	7:1	92,2
10		24	7:1	93,7

T= 64 °C; 8% de catalisador

Os resultados experimentais (Tabela 14) demonstram que os três catalisadores tiveram desempenho catalítico satisfatório nas reações de transesterificação com óleo de soja e metanol, com base nos altos rendimentos (> 90% FAME) obtidos após 10 h de reação. No oitavo experimento, usando-se CaO–CeO₂ como catalisador, o aumento da RM de 7:1 para 20:1 e tempo de reação de 10 para 20 h resultou provalmente em uma reação de polimerização com a formação de água, não sendo possível a determinação da % FAME.

Navajas et al. (2010) avaliaram a atividade catalítica de hidrotalcitas de Mg/Al comerciais como precursores de catalisadores usados na síntese de biodiesel a partir da metanólise de óleo de soja. A maior conversão obtida, foi de 50% após 24 h de reação à 60°C, com razão molar metanol óleo de 12:1 e 2% (base mássica) de catalisador. No estudo de Silva et al. (2010) a maior conversão obtida, para hidrotalcita de Mg/Al (3:1) calcinada à 400°C, foi de 87,1% após 1 h de reação à 230°C e 34 atm, com razão molar metanol óleo de 8:1 e 5% (base mássica) de catalisador.

Kawashima et al (2008) investigaram o desempenho catalítico dos óxidos mistos CaO – CeO₂ e CaZrO₃ na transesterificação de óleo de canola a 60°C, razão molar metanol/óleo 6:1 e tempo de reação de 10 h e obtiveram rendimentos de 90% e 88% respectivamente. Estes valores foram próximos aos obtidos neste trabalho.

De acordo com os resultados de % FAME, apresentados na Tabela 15, observa-se que o suporte PVA não apresentou atividade catalítica quando usado como catalisador, obtendo-se apenas 4,4% FAME em 60 h de reação à 64°C e razão molar metanol/óleo 100:1.

Tabela 15 - Atividade catalítica (% FAME) – catalisadores suportados em PVA

Exp	Catalisador	Tempo de reação (h)	RM (metanol/óleo)	FAME (%)
1	PVA(suporte)	60	100:1	4,4
2	Hidrotalcita – PVA	30	40:1	75,3
3	CaO-CeO ₂ – PVA	30	40:1	79,8
4	CaZrO ₃ – PVA	30	40:1	92,3

T= 64 °C; 5% de catalisador

Os três catalisadores suportados apresentaram atividade catalítica em 30 h de reação à 64°C e razão molar metanol/óleo 40:1, sendo que somente o catalisador

CaZrO_3 – PVA levou à obtenção de rendimento superior a 90% FAME em 30 h de reação.

Guerreiro et al. (2010) investigaram o desempenho de membranas a base de PVA impregnadas com hidrotalcita como catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol à 60 °C, razão molar metanol/óleo 280:1 (60 mL de metanol/5 mL de óleo) e 2% de catalisador. Os autores obtiveram, para o catalisador hidrotalcita – PVA, rendimento próximo ao alcançado no presente trabalho (72% FAME) em 30h de reação.

Embora as condições reacionais tenham sido diferentes, comparando-se os resultados apresentados nas Tabelas 14 e 15, pode-se afirmar que os catalisadores na forma livre levaram à obtenção de maiores rendimentos (% FAME) com um tempo menor de reação quando comparados aos catalisadores suportados em PVA. Desta forma, a justificativa para o uso de catalisadores suportados consiste na sua maior facilidade de recuperação e possibilidade de ser usado em configurações alternativas de reatores, como por exemplo, em reatores de membrana (membrana catalítica)

Os catalisadores suportados em polissulfona (PS) sofreram deformação (amolecimento e compactação) ao serem testados nas reações de transesterificação, não apresentando atividade catalítica.

Os estudos subsequentes referentes à análise e otimização das variáveis operacionais na produção de biodiesel, bem como o estudo cinético considerando configurações alternativas de reatores foram desenvolvidos usando-se somente os catalisadores CaZrO_3 e CaZrO_3 – PVA.

Embora os três catalisadores avaliados tenham apresentado atividade catalítica satisfatória, na condição considerada, o catalisador CaZrO_3 suportado em PVA apresentou desempenho catalítico superior ao óxido misto do tipo hidrotalcita e ao $\text{CaO} - \text{CeO}_2$. E ainda, Silva et al. (2010) e Liu et al. (2007) estudaram a estabilidade da hidrotalcita calcinada e observaram uma perda significativa de atividade após a primeira reação, sendo que a lavagem com metanol e posterior aquecimento à 200°C não levou a recuperação de sua estrutura inicial. Esta característica não é favorável à reutilização da mesma suportada em PVA.

Destaca-se que nas reações de transesterificação do óleo de soja com metanol usando-se CaZrO_3 ou CaZrO_3 – PVA, a glicerina produzida em determinadas condições operacionais apresentou-se incolor, conforme visualizado na Figura 25.



Figura 25 - Imagem da glicerina obtida na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol usando-se CaZrO_3 ou CaZrO_3 – PVA.

O mesmo resultado, ou seja, glicerina límpida e incolor, foi obtido experimentalmente e quantificado por Bournay et al. (2005). Estes autores afirmam que a pureza da glicerina obtida é superior a 98%, sem a presença de cinzas e compostos inorgânicos. A qualidade desta glicerina bruta é considerada como um fator econômico importante agregando valor ao processo de produção do biodiesel. Zabeti et al. (2010) também reportaram em seu trabalho a obtenção de glicerina quase incolor usando óxido de cálcio suportado em alumina na produção de biodiesel.

4.4. Influência das variáveis operacionais na produção de biodiesel com zirconato de cálcio livre e suportado como catalisadores

Os resultados referentes à influência das variáveis operacionais (quantidade de catalisador, razão molar metanol/óleo, temperatura e tempo de reação) na produção de biodiesel são apresentados a seguir e foram obtidos primeiramente por meio da análise da conversão (%FAME) em função do tempo para as reações de transesterificação em diferentes condições reacionais e posteriormente por meio de superfície de resposta e redes neurais artificiais.

4.4.1. Análise Preliminar

A partir dos resultados apresentados nas Tabelas 16 e 17, foram construídos e comparadas as curvas de conversão (%FAME) em função do tempo para as reações de

transesterificação (Figuras 26, 27 e 28) utilizando-se os catalisadores CaZrO_3 (livre) e CaZrO_3 – PVA , verificando-se a influência das variáveis operacionais na % FAME.

Tabela 16 - Resultados de % FAME em função do tempo usando CaZrO_3 (livre)

Experimento	Condições reacionais			%FAME				
	RM	% CaZrO_3	T (°C)	5h	7h	10h	12h	15h
1	7:1	8	64	22,8	61,2	91,7	92,0	94,8
2	7:1	8	40	5,0	4,8	4,1	6,5	7,0
3	7:1	8	55	2,6	11	60,0	77,9	79,9
4	7:1	8	74	12,4	33,5	80,0	91,9	94,0
5	5:1	8	64	24,3	76,6	85,2	83,6	87,0
6	10:1	8	64	16,6	76,1	91,3	99,0	99,0
7	7:1	4	64	20	60	82,4	88,3	90,0
8	7:1	12	64	30	70,0	79,6	89,3	91,0

Tabela 17 - Resultados de % FAME em função do tempo usando CaZrO_3 - PVA

Experimento	Condições reacionais			%FAME				
	RM	% CaZrO_3	T (°C)	4h	6h	8h	10h	15h
1	7:1	4	55	10,0	22,3	65,0	75,8	85,3
2	7:1	4	74	18,0	34,6	77,0	87,8	92,8
3	5:1	4	64	7,0	16,5	50,0	60,6	82,9
4	10:1	4	64	25,0	50,3	75,0	85,3	87,4
5	7:1	4	64	20,0	39,7	73,0	83,1	89,1
6	7:1	6	64	22,0	42,3	75,0	85,9	88,1
7	7:1	8	64	30,0	58,6	75,0	85,6	87,4

Pode-se observar na Figura 26 que a quantidade de catalisador não influenciou significativamente a produção de biodiesel nas condições fixas de razão molar metanol/óleo ($RM = 7:1$) e temperatura ($T=64^{\circ}\text{C}$), para ambos catalisadores. E ainda, para o CaZrO_3 , com 8% de catalisador, obteve-se conversão superior a 90%, em um tempo de reação inferior às demais condições (4 e 12% de catalisador).

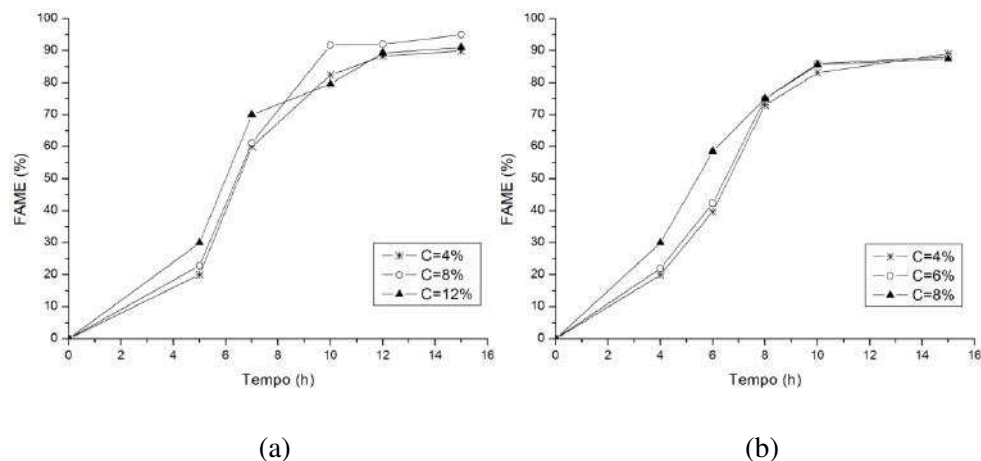


Figura 26 - Influência da quantidade de catalisador %FAME, mantendo-se fixa a razão molar metanol/óleo 7:1 e a temperatura em 64°C (a) para CaZrO_3 livre e (b) para CaZrO_3 - PVA.

Segundo Deshmane & Adewuyi (2013) quando altas concentrações de catalisador (livre) são utilizadas, a mistura de catalisador e reagentes pode se tornar muito viscosa, resultando em problemas de mistura e, para uma agitação adequada, implicaria em maior consumo de energia. Por outro lado, quantidades de catalisador insuficientes podem levar a menores rendimentos. No caso do catalisador suportado, o aumento da quantidade de catalisador impregnado no suporte pode levar a aglomeração das partículas de catalisador, podendo assim ocasionar a diminuição da conversão reacional devido ao não acesso dos reagentes aos sítios ativos do catalisador (SANI et al., 2014).

Desta forma, para o estudo da influência da razão molar metanol/óleo e da temperatura na produção de biodiesel as quantidades de catalisadores foram fixadas em 8 e 4% para os catalisadores CaZrO_3 e CaZrO_3 - PVA, respectivamente.

A influência da razão molar metanol/óleo é apresentada na Figura 27, fixando-se a temperatura em 64°C e a quantidade de catalisador conforme especificado anteriormente.

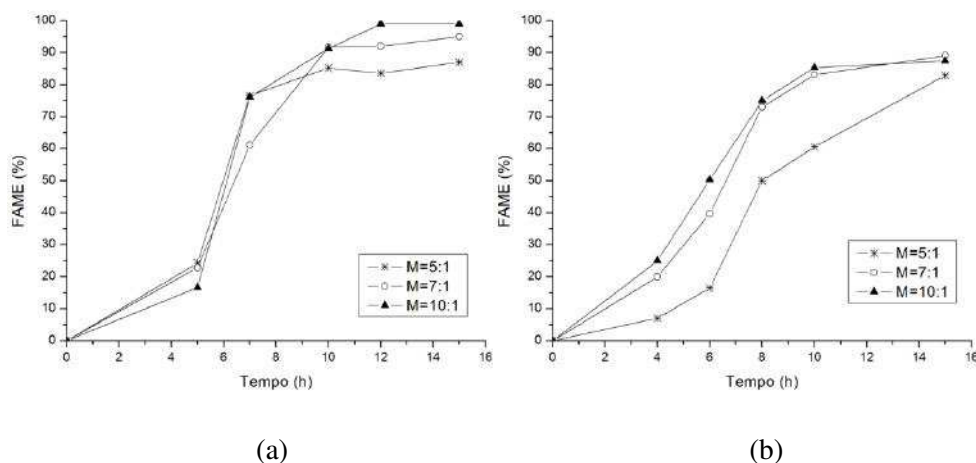


Figura 27 - Influência da razão molar metanol/óleo na %FAME, mantendo-se fixa a temperatura em 64°C e (a) 8% em massa de catalisador usando-se CaZrO_3 livre e (b) 4 % em massa de catalisador usando-se CaZrO_3 – PVA.

Na Figura 27a, observa-se que no início da reação ($\approx 60,0\%$ FAME) razões molares de metanol/óleo de 5:1 apresentaram melhores resultados de conversão quando comparados aos obtidos para razões molares de 7:1 e 10:1. No entanto, após uma conversão de aproximadamente $75,0\%$ FAME, maiores conversões foram obtidas para as maiores razões molares. Comportamento similar foi obtido por Deshmane & Adewuyi (2013). Segundo os autores, esta maior conversão observada em baixas razões molares no início da reação é atribuída a maior concentração de óleo em metanol comparada à concentração em altas razões molares. A inversão deste comportamento, em tempos maiores de reação, é explicada pelo consumo e possível perda de metanol durante a reação, levando a limitações no equilíbrio da reação para baixas razões molares, enquanto que para maiores razões molares a quantidade de metanol disponível é suficiente, apesar das perdas.

Para o catalisador CaZrO_3 – PVA, conforme Figura 27b, maiores razões molares levaram à obtenção de maiores conversões ao longo de toda a reação, sendo que para as razões molares de 7:1 e 10:1, resultados próximos de conversão foram obtidos. Este comportamento é atribuído à maior resistência à transferência de massa da mistura reacional aos sítios ativos do catalisador, devido ao suporte do catalisador na matriz polimérica.

Por último, avaliou-se a influência da temperatura na produção de biodiesel (Figura 28), fixando-se a razão molar metanol/óleo em 7:1 e quantidade de catalisador 8 e 4% para os catalisadores CaZrO_3 e CaZrO_3 – PVA, respectivamente.

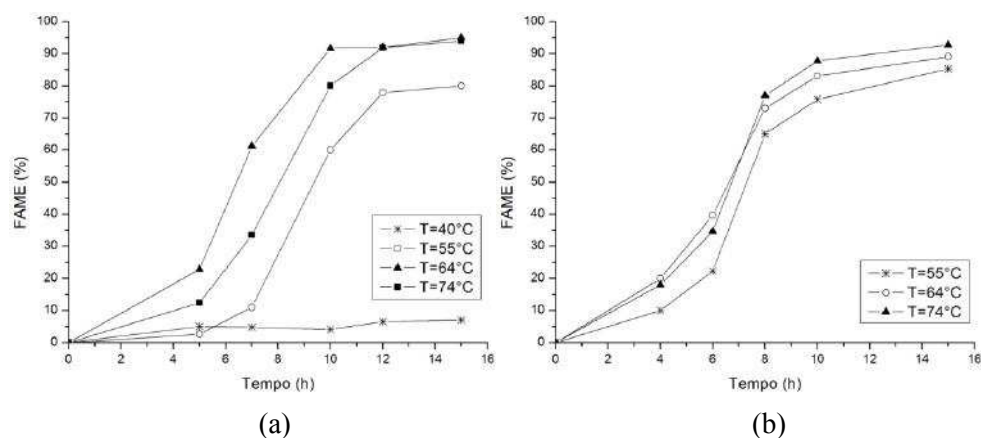


Figura 28 - Influência da temperatura na %FAME, fixando-se a razão molar metanol/óleo em 7:1 e usando-se (a) 8% em massa de CaZrO_3 livre e (b) 4% em massa de CaZrO_3 - PVA.

A Figura 28a mostra que a 40°C os valores de % FAME foram baixos (em torno de 5%). Desta forma, esta temperatura não foi avaliada para o catalisador suportado. Para ambos os catalisadores, percebe-se um efeito positivo e significativo do aumento da temperatura na taxa de reação, principalmente para o catalisador livre. Para este último, o aumento da temperatura de 55 a 64°C aumentou de 79,9 a 94,8% a % FAME para um tempo de reação de 15 h, sendo que para o aumento de temperatura de 64 a 74°C a conversão se manteve praticamente constante. Comportamento semelhante foi verificado por Leung et al. (2012) que observaram uma pequena redução no rendimento da reação, a temperaturas de reação superiores a 65°C, e atribuíram este comportamento ao fato de que reações de saponificação e evaporação do metanol são estimuladas a temperaturas mais elevadas.

A partir da análise paramétrica realizada verificou-se pouca influência da quantidade de catalisador na %FAME, para ambos catalisadores, para ambos catalisadores, para ambos catalisadores, tanto para a reação usando CaZrO_3 livre como para a reação usando CaZrO_3 - PVA. Com relação à razão molar metanol/óleo observou-se um efeito positivo na %FAME para ambos os catalisadores, ressaltando-se que para a reação usando catalisador livre, a razão molar metanol/óleo no início da reação apresentou um efeito negativo (até aproximadamente 75% FAME). Finalizando, observou-se um efeito positivo da temperatura, ou seja, representando um aumento na %FAME, considerando o uso de ambos catalisadores.

4.4.2. Uso de superfície de resposta e redes neurais artificiais

Os testes preliminares apresentados no item 4.4.1 permitiram uma análise isolada do efeito de cada variável (temperatura, razão molar metanol/óleo e quantidade de catalisador) sobre a %FAME obtida. Nesta seção são apresentados os efeitos conjuntos das variáveis: razão molar metano/óleo (M), temperatura de reação (T) e quantidade de catalisador (C), e de suas interações na % FAME, usando-se dois modelos distintos: superfície de resposta (MSR) para um tempo fixo de reação de 12 h e redes neurais artificiais (RNA), considerando-se a variação do tempo de reação.

Modelo de Superfície de Resposta (MSR)

As condições reacionais (variáveis de entrada) e a % FAME obtida (variável de saída), referente aos 11 experimentos realizados (planejamento fatorial 2^3 , com 03 réplicas no ponto central), são apresentadas na Tabela 18.

A partir dos dados da Tabela 18, foram obtidos os modelos MSR para os catalisadores CaZrO_3 e $\text{CaZrO}_3 - \text{PVA}$, representados pelas Equações 18 e 19, respectivamente. Estes modelos apresentam os efeitos das variáveis significativas e suas interações ($p < 0,05$) na % FAME. Os valores de R^2 indicam que os modelos conseguem explicar 92,4 e 80,5% da variabilidade dos valores observados (% FAME) para os catalisadores livre e suportado, respectivamente.

$$\%FAME (\text{CaZrO}_3) = -190,7 + 3,752T + 34,47C - 0,4487TC \quad (18)$$

$$\%FAME (\text{CaZrO}_3 - \text{PVA}) = 78,06 - 0,2250M + 0,1525T \quad (19)$$

Sendo T a temperatura (°C), C a quantidade de catalisador (%m/m) e M a razão molar metanol/óleo.

De acordo com o modelo obtido para o catalisador CaZrO_3 (Equação 18), as variáveis isoladas temperatura (T) e quantidade de catalisador (C) apresentaram efeitos significativos positivos na % FAME, sendo que a razão molar metanol/óleo (M) não apresentou efeito significativo no intervalo considerado.

Tabela 18 - Condições reacionais e % FAME para CaZrO_3 e $\text{CaZrO}_3 - \text{PVA}$

Exp.	CaZrO_3				$\text{CaZrO}_3 - \text{PVA}$			
	Condições reacionais			Resposta	Condições reacionais			Resposta
	M	T (°C)	C (%)	FAME (%)	M	T (°C)	C (%)	FAME (%)
1	4:1	54	4	54,2	10:1	54	4	86,6
2	10:1	54	4	47,5	40:1	54	4	75,5
3	4:1	74	4	90,3	10:1	74	4	87,8
4	10:1	74	4	89,7	40:1	74	4	83,4
5	4:1	54	8	88,7	10:1	54	8	83,6
6	10:1	54	8	94,9	40:1	54	8	78,3
7	4:1	74	8	90,1	10:1	74	8	85,6
8	10:1	74	8	100,0	40:1	74	8	79,4
9	7:1	64	6	88,4	25:1	64	6	84,0
10	7:1	64	6	89,5	25:1	64	6	83,8
11	7:1	64	6	90,3	25:1	64	6	82,1

A Figura 29 apresenta os gráficos de superfície (3D) e de contorno para a interação entre a temperatura (T) e quantidade de catalisador (C), mantendo-se o valor da razão molar metanol/óleo no ponto central (7:1).

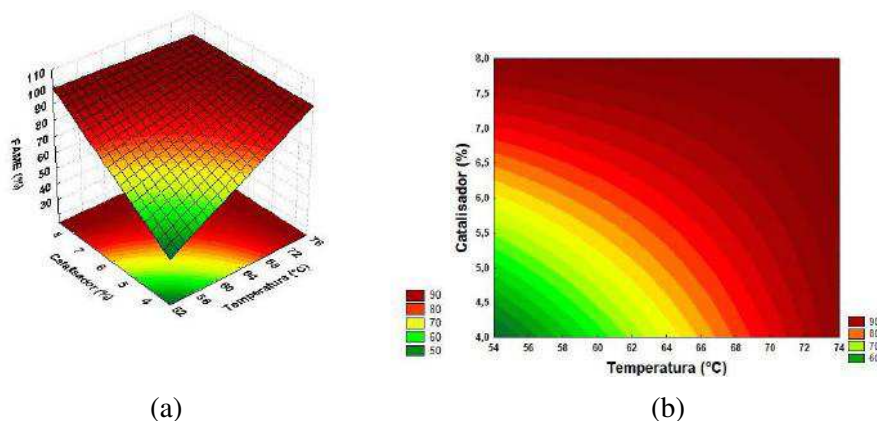


Figura 29 - Superfície de resposta (a) e de contorno (b) para %FAME em função da temperatura e quantidade de catalisador, fixando a razão molar metanol/óleo em 7:1 e o tempo de reação em 12 h, usando CaZrO_3 como catalisador

Observam-se, na Figura 29, que altas conversões foram obtidas para valores maiores de temperatura e de quantidade de catalisador, justificadas pelo efeito positivo destas variáveis na %FAME. Considerando o nível inferior para a quantidade de catalisador (4%), o aumento da temperatura (de 54 a 74°C) promoveu um aumento considerável da %FAME (de 53 a 92%). O mesmo comportamento foi observado

quando se considerou o nível inferior de temperatura (55°C), ou seja, o aumento da quantidade de catalisador (de 4 a 8%) também levou a um aumento considerável da % FAME (de 53 a 94%) à 55°C. No entanto, à temperatura máxima (74°C), a % FAME foi pouco influenciada (de 92 a 97%) pelo aumento da quantidade de catalisador (de 4 a 8%). Similarmente, fixando quantidade de catalisador no nível superior (8%), a %FAME foi pouco influenciada (de 94 a 97%) pelo aumento da temperatura (de 54 a 74°C). Estes comportamentos podem ser explicados pela contribuição negativa do efeito de interação temperatura – quantidade de catalisador na % FAME e devido ao fato de que em conversões superiores a 90 % FAME, a reação de transesterificação encontra-se próxima à condição de equilíbrio, sendo a taxa de reação mais lenta.

Analisando os efeitos das variáveis operacionais para o catalisador suportado (CaZrO_3 – PVA), de acordo com a Equação 19, somente a razão molar metanol/óleo e a temperatura tiveram efeito significativo sobre a %FAME. Neste caso, o fato de a quantidade de catalisador não apresentar influência significativa na conversão pode estar associado à aglomeração das partículas do catalisador na matriz polimérica (PVA) em concentrações de catalisador superiores a 4%. Conforme já mencionado, esta aglomeração pode bloquear os sítios ativos do catalisador quando sua quantidade no suporte é aumentada (SANI et al., 2014).

O maior efeito sobre a %FAME, dentre os efeitos significativos, foi o da razão molar (Equação 19). Por ser negativo, o aumento da razão molar levou à diminuição da conversão. Esta diminuição da conversão com o aumento da razão molar foi observada por Zabeti et al. (2010). E ainda, o excesso de metanol pode resultar na ocorrência de reação reversa devido ao aumento da solubilidade da fase metil éster em glicerol (OMRAEI et al., 2013).

A Figura 30 apresenta os gráficos de superfície (3D) e de contorno para a interação entre a temperatura (T) e a razão molar metanol/óleo (M), mantendo-se o valor da quantidade de catalisador (C) no ponto central (6%). Observa-se que o aumento da temperatura, associado à diminuição da razão molar aumenta a conversão.

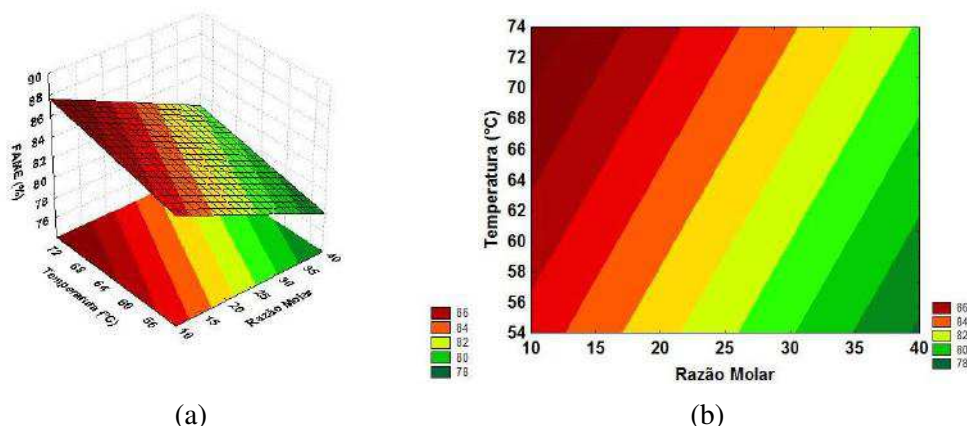


Figura 30 - Superfície de resposta (a) e de contorno (b) para %FAME em função da temperatura e razão molar metanol/óleo, fixando-se a quantidade de catalisador em 6% e o tempo de reação em 12 h, usando CaZrO_3 – PVA como catalisador.

Modelo de Redes Neurais Artificiais (RNA)

Com o intuito de se considerar a variável tempo de reação no cálculo dos efeitos das variáveis operacionais na % FAME, foram desenvolvidos modelos de redes neurais artificiais (RNA) para as reações de transesterificação usando CaZrO_3 e CaZrO_3 – PVA a partir dos dados da Tabela 19 e 20, respectivamente.

Analogamente, para o catalisador suportado, a partir dos dados da Tabela 22, o melhor desempenho da RNA foi o da rede com 9 neurônios na camada oculta pois apresentou os melhores valores de R^2 e RMSE para o treinamento da rede (RMSE = 1,046, $R^2 = 0,993$) e para sua validação (RMSE = 0,472, $R^2 = 0,970$).

As medidas experimentais representativas das conversões (% FAME) em diferentes tempos, temperatura, razão molar e quantidade de catalisador foram ajustadas a rede neuronal com a utilização de 2/3 dos pontos para o treinamento da rede e 1/3 dos pontos para a validação da rede proposta.

Na Tabela 21 e 22 são apresentados, de forma simplificada, os resultados obtidos na escolha de neurônios da camada oculta associados às redes neurais artificiais (RNA's) propostas, ou seja, o efeito do número de neurônios no valor da raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE) e no valor do coeficiente de correlação (R^2).

Tabela 19 - % FAME experimental para diferentes condições reacionais (CaZrO₃)

Exp.	Variáveis Operacionais			FAME (%)		
	M	T (°C)	C (%)	6 h	12 h	14 h
1	4:1	54	4	30,1	54,2	76,8
2	10:1	54	4	8,8	47,5	53,4
3	4:1	74	4	78,5	90,3	100
4	10:1	74	4	52,8	89,7	92,9
5	4:1	54	12	19,7	85,3	97,7
6	10:1	54	12	13,8	92,4	95,1
7	4:1	74	12	94,0	91,0	94,3
8	10:1	74	12	89,3	100	100,0
9	7:1	64	8	50,4	90,1	93,4
10	7:1	64	8	51,4	89,2	94,9
11	7:1	64	8	51,9	91,1	92,3
12	4:1	54	8	36,9	88,7	90,9
13	10:1	54	8	45,8	94,9	45,8
14	4:1	74	8	61,8	90,1	94,8
15	10:1	74	8	90,2	100	100
16	7:1	64	6	60,8	88,4	96,2
17	7:1	64	6	60,7	89,5	96,3
18	7:1	64	6	60,8	90,3	94,1

Tabela 20 - %FAME experimental para diferentes condições reacionais (CaZrO₃-PVA)

Exp.	Variáveis Operacionais			FAME (%)			
	M	T (°C)	C (%)	6 h	12 h	15 h	24 h
1	10:1	54	4	36,5	86,6	91,2	95,4
2	40:1	54	4	44,6	75,5	78,5	96,0
3	10:1	74	4	50,6	87,8	88,8	95,0
4	40:1	74	4	80,6	83,4	83,0	89,8
5	10:1	54	8	80,2	83,6	81,1	92,8
6	40:1	54	8	50,0	78,3	76,0	91,2
7	10:1	74	8	78,6	85,6	87,4	90,3
8	40:1	74	8	72,1	79,4	76,8	87,1
9	25:1	64	6	82,7	84,0	81,1	86,4
10	25:1	64	6	82,5	83,8	85,0	85,9
11	25:1	64	6	80,2	82,1	87,3	87,9

Conforme observado na Tabela 21, considerando as reações com catalisador livre, a RNA com 12 neurônios na camada oculta apresentou o melhor desempenho, devido aos melhores valores de R^2 e RMSE obtidos tanto para o treinamento da rede (RMSE = 0,186, $R^2 = 0,999$) quanto para sua validação (RMSE = 7,269, $R^2 = 0,898$). Estes resultados significam que a RNA aprendeu a generalizar os dados de treinamento.

Tabela 21 - Efeito do nº de neurônios da camada oculta no desempenho da RNA para % FAME, usando-se o catalisador CaZrO_3 .

Nº de Neurônios (camada oculta)	Treinamento		Teste	
	RMSE	R^2	RMSE	R^2
2	4,766	0,964	15,187	0,556
3	3,350	0,982	17,869	0,385
4	3,904	0,975	25,016	0,205
6	0,357	0,999	19,873	0,240
8	0,212	0,999	12,380	0,705
10	0,175	0,999	12,390	0,704
12	0,186	0,999	7,269	0,898
13	0,176	0,999	11,637	0,739
15	0,192	0,999	11,992	0,723
18	0,175	0,999	13,744	0,636
20	0,184	0,999	11,647	0,739

Analogamente, para o catalisador suportado, a partir dos dados da Tabela 22, o melhor desempenho da RNA foi o da rede com 9 neurônios na camada oculta pois apresentou os melhores valores de R^2 e RMSE para o treinamento da rede (RMSE = 1,046, $R^2 = 0,993$) e para sua validação (RMSE = 0,472, $R^2 = 0,970$).

Tabela 22 - Efeito do nº de neurônios da camada oculta no desempenho da RNA para % FAME, usando-se o catalisador CaZrO_3 – PVA .

Nº de Neurônios (camada oculta)	Treinamento		Teste	
	RMSE	R ²	RMSE	R ²
2	5,635	0,809	0,861	0,900
3	3,131	0,941	1,393	0,739
4	3,172	0,940	1,199	0,806
5	1,676	0,983	0,647	0,944
6	1,705	0,983	0,963	0,875
7	0,904	0,995	0,585	0,954
8	0,971	0,994	1,142	0,824
9	1,046	0,993	0,472	0,970
10	0,963	0,994	1,310	0,769
15	0,953	0,995	1,432	0,724
20	0,974	0,994	1,067	0,847
30	0,923	0,995	1,679	0,620
40	1,065	0,993	0,823	0,909
50	0,941	0,995	1,755	0,585

As características das redes neurais desenvolvidas para a análise do efeito das variáveis operacionais (tempo, temperatura, razão molar e quantidade de catalisador) e determinação das condições otimizadas, associadas à produção de biodiesel, são apresentadas na Tabela 23.

Tabela 23 - Características das redes neuronais.

Característica	RNA (CaZrO_3)	RNA (CaZrO_3 – PVA)
Tipo	Rede neural de 03 camadas	Rede neural de 03 camadas
Neurônios	12	9
Taxa global de aprendizagem	0,01	0,01
Momento global	0,5	0,5
Camada oculta	<i>tansig</i>	<i>tansig</i>
Camada de saída	<i>purelin</i>	<i>purelin</i>
Método	Retropropagação – gradiente descendente	Retropropagação – gradiente descendente

Os valores experimentais e preditos pela RNA, tanto na fase de treinamento quanto na fase de validação da rede, são apresentados na Figura 31, para ambas as redes. Observa-se que os valores preditos de %FAME representam de forma satisfatória os valores experimentais.

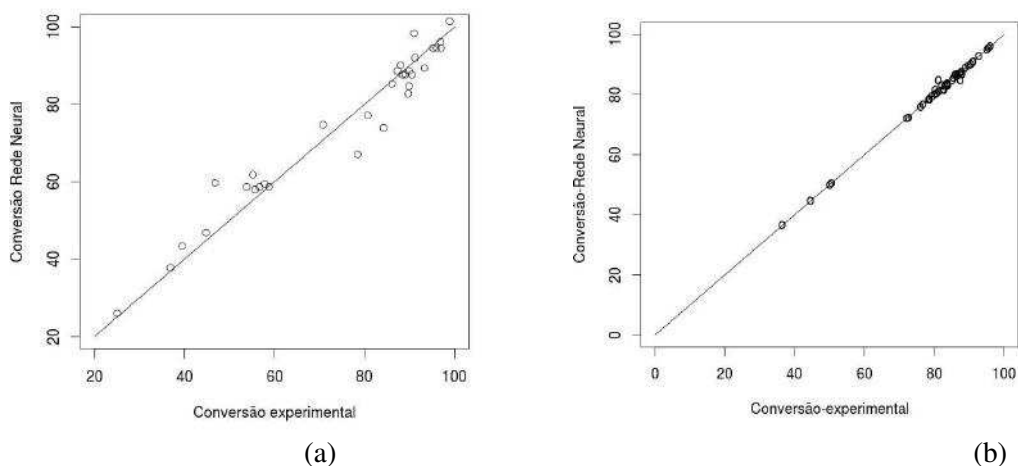


Figura 31 - Valores experimentais e preditos usando RNA, referentes ao CaZrO_3 (a) e CaZrO_3 – PVA (b).

A partir das redes neuronais desenvolvidas foi determinada a importância relativa das variáveis estudadas na % FAME. Os resultados obtidos para o catalisador livre e suportado são apresentados na Figura 32.

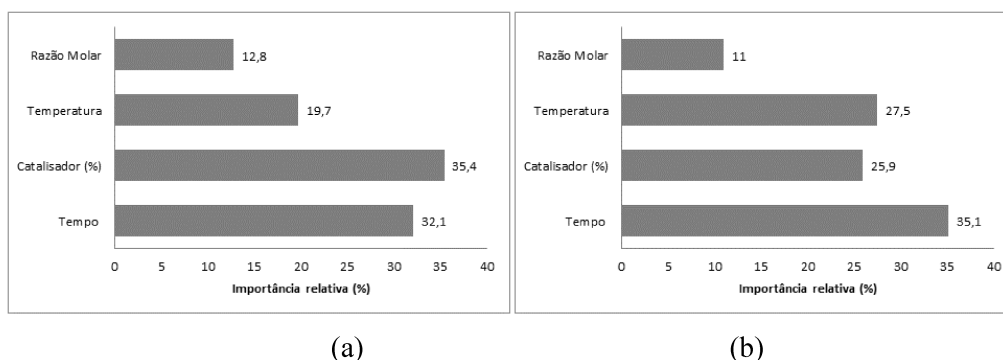


Figura 32 - Importância relativa das variáveis operacionais na %FAME considerando CaZrO_3 (a) e $\text{CaZrO}_3 - \text{PVA}$ (b).

Observa-se na Figura 32 que o tempo de reação apresentou efeito significativo nos dois casos considerados (CaZrO_3 e $\text{CaZrO}_3 - \text{PVA}$), sendo que para o catalisador suportado o tempo de reação foi a variável que apresentou maior influência (35,1%) na % FAME. E ainda, para ambos catalisadores, a razão molar apresentou a menor importância relativa na % FAME. Para o catalisador livre, os resultados dos efeitos das variáveis operacionais na %FAME obtidos pelo modelo RNA apresentaram-se consistentes com os obtidos pelo modelo MSR. Contrariamente, para o catalisador suportado, os efeitos determinados pelos dois modelos foram discrepantes. Ressalta-se que o coeficiente de determinação ($R^2 = 0,970$) referente ao modelo RNA, para o catalisador suportado, foi superior ao coeficiente de determinação ($R^2 = 0,805$) referente ao modelo MSR. Com base nestes valores, pode-se afirmar que a RNA foi o modelo que melhor representou os valores experimentais (% FAME), usando-se catalisador suportado.

A Figura 33 apresenta as superfícies de resposta (3D), referentes à interação entre a temperatura (T) e quantidade de catalisador (C), fixando-se a razão molar metanol/óleo no ponto central (7:1) e tempo de reação (12 h), usando-se os modelos MSR e RNA obtidos para o catalisador livre. Observa-se que as duas superfícies descreveram o mesmo comportamento para as variáveis estudadas, ou seja, os modelos propostos apresentaram boa convergência entre os resultados preditos. Nas extremidades da superfície tendem a ocorrer flutuações, devido à limitação imposta pelos dados de entrada e pelos modelos empíricos (ZHANG & PAN, 2014).

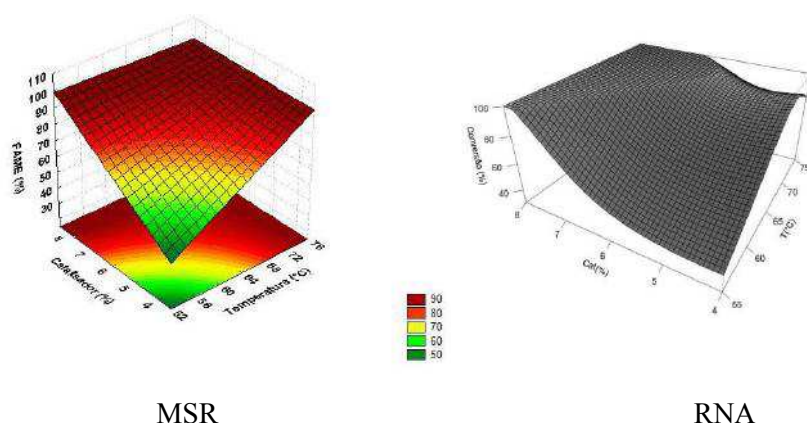


Figura 33 - Interação entre a temperatura (T) e quantidade de catalisador (C), fixando-se a razão molar metanol/óleo no ponto central (7:1) e tempo de reação (12 h), aplicando-se os modelos MSR e RNA obtidos, usando-se CaZrO_3

Na Figura 34, observa-se o comportamento da % FAME, descrito pelos modelos MSR e RNA, para o catalisador suportado, considerando a interação entre a temperatura (T) e a razão molar metanol/óleo (M), mantendo-se o valor da quantidade de catalisador (C) igual a 6% e tempo de reação de 12 h. Observa-se similaridade no comportamento descrito pelos modelos MSR e RNA, apesar da simplificação imposta pelo modelo MSR, o qual ajusta os valores experimentais à um polinômio de 1ª ordem. A modelagem por RNA considera a complexidade do fenômeno que está sendo modelado por ser um modelo heurístico, que gera resultados que não se restringem a uma função, seja esta de 1ª ou 2ª ordem.

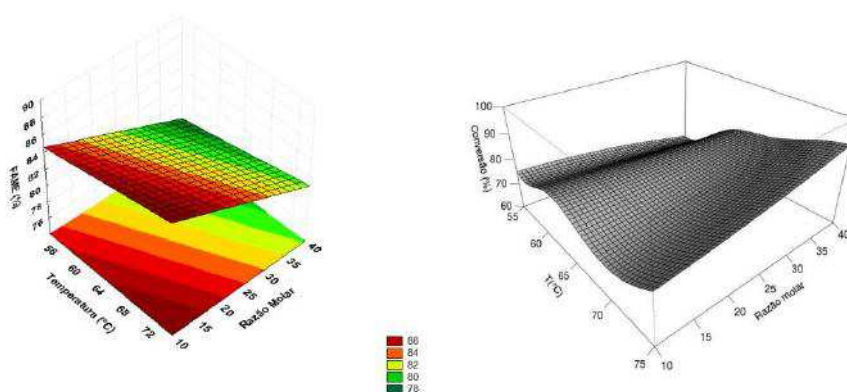


Figura 34 - Interação entre a temperatura (T) e a razão molar metanol/óleo, fixando-se a quantidade de catalisador no ponto central (6%) e tempo de reação (12 h), aplicando-se os modelos MSR e RNA obtidos, usando-se CaZrO_3 - PVA.

Resumidamente, nas condições estudadas, pode se afirmar que todas as variáveis (tempo de reação, temperatura, quantidade de catalisador e razão molar metanol/óleo) apresentaram efeitos significativos na % FAME, para reações usando-se catalisador livre e suportado. O menor efeito observado foi relativo à razão molar metanol/óleo. A influência do catalisador na % FAME para reações com catalisador livre foi superior à sua influência para reações com catalisador suportado. Conforme já discutido, este resultado pode ser explicado pela aglomeração do catalisador no suporte e consequente diminuição dos sítios ativos disponíveis para a reação. E ainda, o efeito do tempo de reação foi superior para as reações com catalisador suportado, conforme já discutido.

4.5. Otimização da produção de biodiesel por rede neuronal e métodos heurísticos

As condições operacionais ótimas visando a maximização da % FAME foram obtidas a partir dos modelos de rede desenvolvidos e validados para o estudo dos efeitos das variáveis operacionais na % FAME, usando-se o método heurístico de otimização por colônia de formigas (ACO). No método ACO foram utilizadas 500 formigas, $Q=1$ (parâmetro que dimensiona a quantidade de feromônio deixado por uma única formiga); $\alpha=1$ (coeficiente heurístico); $\beta=2$ (coeficiente histórico), $\rho=0,5$ (taxa de evaporação ou decaimento de feromônio), totalizando um máximo de 10.000 iterações.

Na Tabela 24 são apresentados, para os catalisadores CaZrO_3 e $\text{CaZrO}_3 - \text{PVA}$, os valores de tempo de reação, temperatura, quantidade de catalisador e razão molar metanol/óleo associadas à otimização da produção de biodiesel, assim como a máxima conversão em monoésteres de ácido graxo (% FAME) referentes à situação otimizada.

Tabela 24 - Resultado da otimização da produção de biodiesel

Catalisador	Tempo (h)	T (°C)	C(%)	M	FAME(%)
CaZrO_3	12	64,0	7,1	9:1	97,6
$\text{CaZrO}_3 - \text{PVA}$	22	62,3	4,15	15:1	98,1

Na Figura 35 é apresentado o gráfico ternário da % FAME (catalisador suportado) em função da quantidade de catalisador, temperatura e tempo de reação, fixando a razão molar metanol/óleo em 15:1 (condição ótima). Observa-se que a

condição ótima selecionada, no intervalo estudado, convergiu para menores valores de quantidade de catalisador e temperatura e tempo de reação próximo do limite superior.

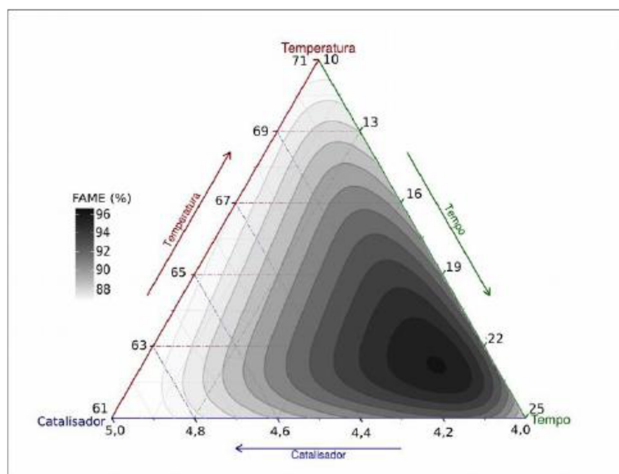


Figura 34 - Gráfico ternário da %FAME em função da quantidade de catalisador, temperatura e tempo de reação, fixando-se a razão molar metanol/óleo em 15:1 (condição ótima), usando-se CaZrO_3 – PVA.

A Figura 36 apresenta o comportamento da razão molar e quantidade de catalisador, na região ótima de temperatura e tempo de reação, usando-se CaZrO_3 – PVA.

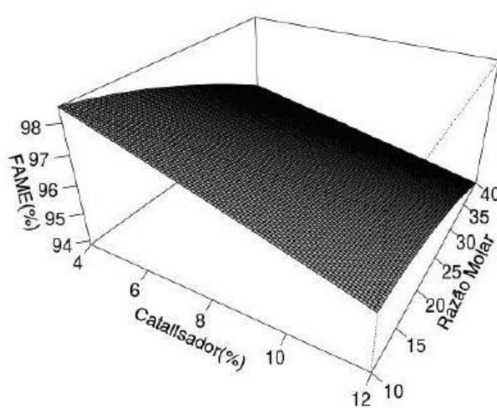


Figura 35 - Gráfico tridimensional da conversão (%FAME) em função da quantidade de catalisador e razão molar metanol/óleo, na região ótima de temperatura (62,3°C) e tempo de reação (22 h), usando-se CaZrO_3 – PVA.

Observa-se que nas condições selecionadas de temperatura e tempo de reação, o aumento da %FAME está diretamente associado ao decréscimo da quantidade de catalisador, com um menor efeito relativo associado ao decréscimo da razão molar metanol/óleo, no intervalo considerado. Este comportamento está em concordância com os efeitos preditos pela RNA. E ainda, a possibilidade de se utilizar menor quantidade de catalisador e de se obter altas conversões apresenta-se como vantagem econômica no processo de produção de biodiesel usando-se catálise heterogênea.

A Tabela 25 apresenta a comparação dos resultados de conversão obtidos experimentalmente nas condições ótimas preditas pelas RNAs, para as reação de transesterificação usando-se CaZrO_3 e CaZrO_3 – PVA, com os valores de referência obtidos por Kawashima et al (2008) e Guerreiro et al. (2010), respectivamente.

Observa-se na Tabela 25 um incremento da conversão (96,8%) para o catalisador livre comparado ao resultado obtido por Kawashima et al. (2008) de 90,0% em condições reacionais próximas. E ainda, embora sejam catalisadores distintos, houve uma diminuição significativa no tempo de reação (de 50 para 22 h) e razão molar metanol/óleo (de 280:1 para 15:1) para o catalisador CaZrO_3 – PVA comparado às condições adotadas para a reação de transesterificação usando-se Hidrotalcita – PVA (GUERREIRO et al., 2010), para a obtenção de conversões similares ($\approx 97,0\%$).

Tabela 25 - Comparação dos resultados otimizados usando-se CaZrO_3 e CaZrO_3 – PVA com dados da literatura.

Catalisador	Referência	Tipo de óleo	Tempo (h)	T (°C)	C (%)	M ---	FAME(%)*
CaZrO_3	Condição otimizada neste trabalho	Soja	12	64,0	7,1	9:1	96,8
CaZrO_3	Kawashima et al. (2008)	Canola	10	60,0	7,9	6:1	90,0
CaZrO_3 – PVA	Condição otimizada neste trabalho	Soja	22	62,3	4,2	15:1	97,3
Hidrotalcita – PVA	Guerreiro et al. (2010)	Soja	50	60,0	2,0	280:1	97,0

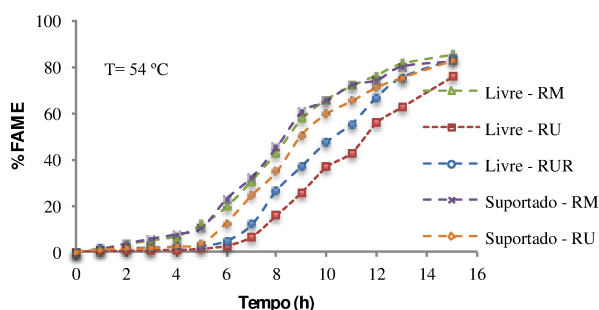
* Resultados de %FAME ótimos experimentais.

Outro aspecto a ser destacado é que os valores das conversões obtidas experimentalmente nas condições ótimas, para ambos catalisadores estudados, encontram-se acima do valor mínimo (96,5%) especificado pela Norma Européia (EN),

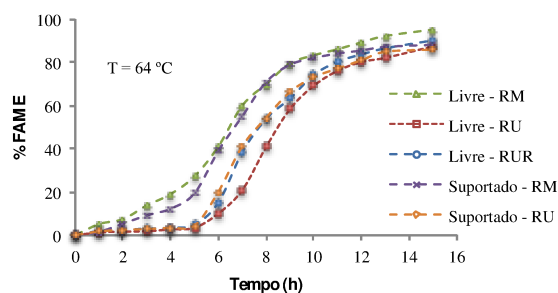
também adotada no Brasil, sendo um aspecto positivo para aplicação destes catalisadores industrialmente.

4.6. Estudo da reação de transesterificação em configurações distintas de reatores usando-se CaZrO_3 livre e suportado

Para se avaliar o comportamento das reações de transesterificação de óleo de soja usando-se como catalisador zirconato de cálcio livre e suportado em PVA, aplicou-se o modelo desenvolvido por Veljkovic et al. (2009), conforme detalhado na seção 3.6. Os ensaios foram realizados fixando-se a razão molar metanol óleo (M) 9:1, 4% de catalisador a partir dos resultados de otimização, à temperatura de 54 e 64°C, em diferentes configurações de reatores: reator com agitação magnética (RM), reator com agitação ultrassônica (RU), reator com agitação ultrassônica e recirculação à vazão de 0,4L/min (RUR). Sendo este último apenas para o CaZrO_3 livre, pois o catalisador suportado, cortado em pequenos quadrados, bloqueia o fluxo dos reagentes. As amostras foram coletadas a cada hora, por um período de reação de 16 h.



(a)



(b)

Figura 36 - Curvas da %FAME em função do tempo de reação para diferentes configurações de reatores, usando CaZrO_3 livre e suportado em PVA, fixando-se a razão molar metanol/óleo em 9:1, 4% de catalisador e temperaturas de (a) 54°C e (b) 64°C.

Pode ser claramente observado que as curvas obtidas relacionando a %FAME com o tempo de reação (Figura 36), principalmente para temperatura de 64°C apresentam três estágios distintos, com um formato que se assemelha a uma curva sigmoidal. Este tipo de perfil já foi reportado na literatura para reações de transesterificação via catálise homogênea (NOUREDDINI & ZHU, 1997) e catálise heterogênea (VELJKOVIĆ et al., 2009; DESHMANE & ADEWUYI, 2013). No início a velocidade de conversão é mais lenta. Posteriormente, após determinada %FAME, a conversão aumenta significativamente seguida de um terceiro estágio onde a velocidade reação se torna mais lenta novamente. Como no início da reação tem-se um sistema trifásico, atribui-se que esta etapa é mais lenta devido à limitação à transferência de massa. Com a conversão de óleo em biodiesel, a fase líquida se torna homogênea, pois o biodiesel age como co-solvente, tornando o sistema bifásico (líquido-sólido), ficando esta etapa controlada pela cinética (DESHMANE & ADEWUYI, 2013),

Desta forma, para se determinar o coeficiente de transferência de massa para a primeira etapa da reação limitada pela transferência de massa, como também a velocidade específica de reação para a segunda etapa controlada pela reação química, ajustou-se os dados experimentais de %FAME em relação ao tempo (regressão linear) à Equação 20 (modelo cinético de pseudo-primeira ordem) para cada etapa separadamente, previamente deduzida na seção 2.9.

$$-\ln(1 - X_A) = k_{ap}t \quad (20)$$

sendo:

X_A = fração mássica de metil ésteres (%FAME/100);

$k_{ap} = k_{tm}$ (coeficiente de transferência de massa) – 1ª etapa da reação;

$k_{ap} = k$ (taxa de reação) – 2ª etapa da reação

Os ajustes dos dados experimentais ao modelo de pseudo-primeira ordem são apresentadas na Figura 37 (catalisador livre) e Figura 38 (catalisador suportado), demonstrando que houve o ajuste dos mesmos ao modelo proposto.

As Tabelas 26 e 27 apresentam as constantes obtidas para cada configuração de reator utilizada a 54 e 64°C, respectivamente.

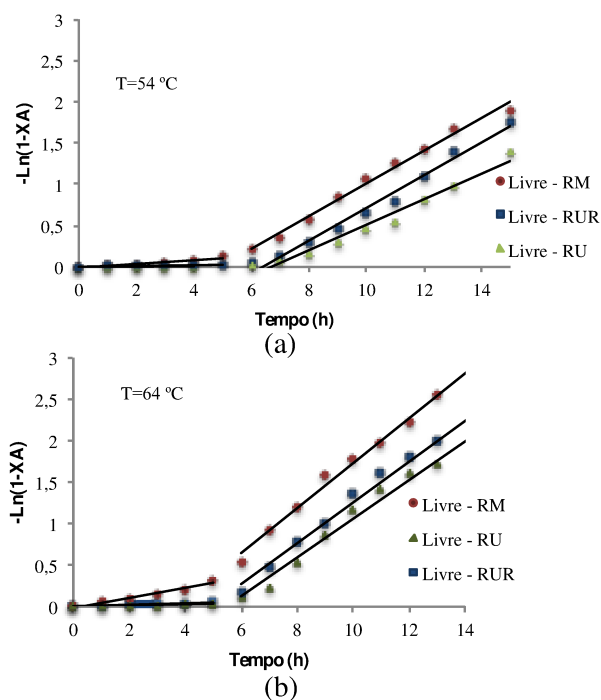


Figura 37 – Gráfico de $-\ln(1-X_A)$ em função do tempo de reação usando CaZrO_3 como catalisador (a) à 54°C e (b) à 64°C .

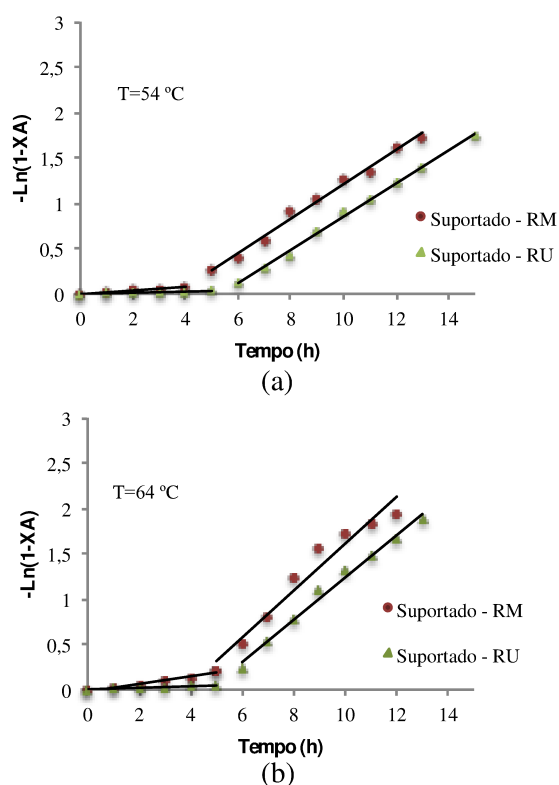


Figura 38 - Gráfico de $-\ln(1-X_A)$ em função do tempo de reação usando $\text{CaZrO}_3 - \text{PVA}$ como catalisador (a) à 54°C e (b) à 64°C

Tabela 26 - Constantes da reação de transesterificação de óleo de soja com metanol, à 54°C, usando CaZrO_3 e CaZrO_3 – PVA como catalisadores

Catalisador	Reator	$k_{tm,A}(\text{h}^{-1})$	R^2	$K_{ap}(\text{h}^{-1})$	R^2
CaZrO_3	RM	0,0227	0,9281	0,1983	0,9897
	RU	0,0017	0,9637	0,1545	0,9699
	RUR	0,0044	0,9270	0,1982	0,9828
CaZrO_3 – PVA	RM	0,0206	0,9867	0,1897	0,9880
	RU	0,0060	0,9615	0,1827	0,9956

Tabela 27 - Constantes da reação para reação de transesterificação de óleo de soja com metanol, à 64°C, usando CaZrO_3 e CaZrO_3 – PVA como catalisadores.

Catalisador	Reator	$k_{tm,A}(\text{h}^{-1})$	R^2	$k_{ap}(\text{h}^{-1})$	R^2
CaZrO_3	RM	0,0612	0,9619	0,2708	0,9927
	RU	0,0064	0,9531	0,2329	0,9764
	RUR	0,0088	0,9320	0,2457	0,9837
CaZrO_3 – PVA	RM	0,0420	0,9509	0,2592	0,9781
	RU	0,0082	0,9443	0,2334	0,9899

Na 1ª etapa de reação, variando-se a velocidade de agitação (diferentes configurações de reatores) foram obtidos valores distintos para a constante de reação (k_{ap}) comprovando que esta etapa é limitada pela transferência de massa. E ainda, com base nos valores obtidos para os coeficientes de transferência de massa, $k_{tm,A}$, (Tabelas 26 e 27) observa-se que o reator com agitação magnética levou a uma agitação mais eficiente quando comparado a agitação ultrassônica (RU e RUR) tanto para o catalisador livre, como para o suportado, nas duas temperaturas consideradas. A elevação da temperatura de 54 para 64°C aumentou em até 03 vezes os coeficientes de transferência de massa.

Por outro lado, o uso de agitação ultrassônica (RU e RUR) não intensificou o processo de síntese de biodiesel. A ação do ultrassom na produção de biodiesel se baseia na emulsificação dos reagentes líquidos imiscíveis, por meio da microturbulência gerada pelo movimento radial das bolhas de cavitação e também pelas mudanças físicas na superfície de catalisadores sólidos, originando novos sítios ativos na superfície do catalisador, contribuindo para o aumento de sua atividade catalítica (MOOTABADI et al., 2010). A conversão em biodiesel é geralmente maior sob irradiação ultrassônica quando comparada com sistemas de agitação mecânica. Além disso, estes rendimentos

são alcançados num tempo mais curto de reação, independentemente do tipo de ultrassonificação, catalisador e matéria-prima (VELJKOVIĆ et al., 2012). Embora estes resultados têm sido observados por muitos autores existe um desacordo entre os pesquisadores. Lifka & Ondruschka (2004) observaram que o método de mistura (ultrassom versus agitação mecânica) não apresentou influência significativa na velocidade de reação e rendimento (FAME) na metanólise de óleo de canola usando NaOH como catalisador. Esta discrepância é atribuída aos diferentes tipos de reatores ultrassônicos e as condições reacionais aplicadas (AVRAMOVIĆ et al., 2010).

Com relação ao ajuste do modelo para a 2ª etapa da reação, onde se considera que a mesma é controlada pela cinética, observa-se que à temperatura de 54 e 64 °C não houve uma variação significativa nas constantes obtidas (k_{ap}), mesmo sob velocidades diferentes de agitação, podendo ser visualizado nas Figuras 38 e 39 por meio da inclinação das retas ajustadas aos pontos experimentais para a 2ª etapa de reação, tanto para o catalisador livre como o catalisador suportado em PVA. Considerando, então, que provavelmente não há limitação à transferência de massa nesta região.

A Figura 39 apresenta uma comparação entre a curva cinética da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol usando-se CaZrO_3 e CaZrO_3 – PVA, à 64°C, extraídas da Figura 37b para melhor visualização. Observa-se que o suporte do catalisador na matriz de PVA não apresentou contribuição significativa na velocidade da reação, apresentando maior resistência à transferência de massa quando comparado ao catalisador na forma livre.

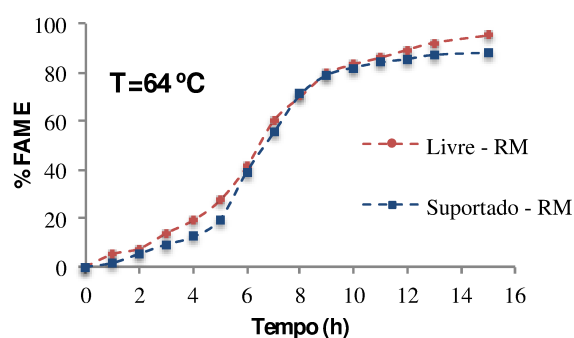


Figura 39 - Comparação entre as curvas cinéticas da reação de transesterificação usando catalisador livre (CaZrO_3) e suportado (CaZrO_3 - PVA), conduzidas em um reator com agitação magnética, fixando-se a razão molar metanol/óleo em 9:1, 4% de catalisador e temperatura de 64°C.

4.7. Reator de membrana espiral

O reator de membrana espiral foi proposto com a finalidade de se avaliar o uso do catalisador suportado em PVA como uma membrana (filme catalítico), ou seja, sem ser cortado em pequenos pedaços. Esta configuração possibilitou a percolação da mistura óleo e metanol através da membrana, processo com recirculação, diminuindo assim o arraste do catalisador do suporte (PVA) devido à eliminação do atrito entre os fragmentos de CaZrO_3 – PVA causada pela agitação magnética.

A Figura 41 apresenta os valores de % FAME obtidos durante 30 horas de reação, num reator de membrana espiral, com capacidade de 500 mL, com uma vazão de recirculação de 1,9 L/min. Os dados experimentais obtidos encontram-se na Tabela 28. A condição adotada para este ensaio foi a condição ótima obtida para a reação conduzida no reator com agitação magnética, ou seja, M= 15:1; 4% de catalisador e T= 62,3 °C. O volume reacional foi 8 vezes superior ao volume reacional considerado na etapa de otimização.

Tabela 28 - % FAME experimental em 30 h de reação – Reator de membrana espiral

Tempo(h)	0	5	10	12	16	24	30
% FAME	0	7,7	32,7	45	74,6	92,7	91,7

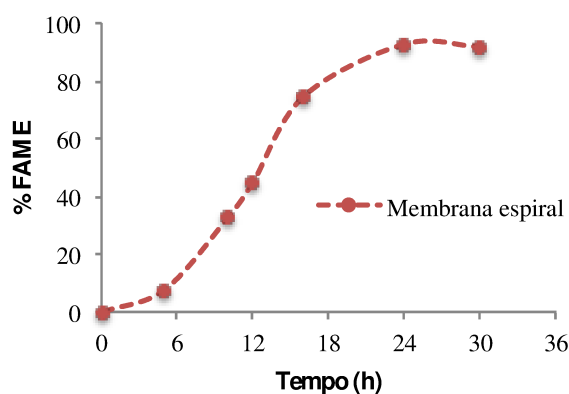


Figura 40 - % FAME em função do tempo: reator de membrana espiral, com recirculação a uma vazão de 1,9L/min, com uma razão molar metanol/óleo de 15:1, 4% de catalisador e temperatura de 62,3°C.

Observa-se (Tabela 28) que a conversão obtida em 24 h de reação foi superior a 90 %FAME. Este valor se aproxima aos obtidos em menor escala, usando-se o catalisador suportado na forma fragmentada. Desta forma, a proposta de um reator com membrana catalítica espiral se apresenta mais viável para a produção de biodiesel em escala industrial, quando comparado a um reator sob agitação magnética, usando-se o catalisador suportado fragmentado.

A curva cinética obtida se assemelha também à forma sigmoidal, e pode-se verificar pelos valores de conversão ao longo do tempo, que a velocidade de reação foi mais lenta, principalmente na 2ª etapa da reação ($k_{ap} = 0,1623 \text{ h}^{-1}$), quando comparada aos ensaios anteriores, provavelmente pela limitação à transferência de massa devido à agitação menos eficiente imposta pela recirculação da mistura reacional e escala adotada.

4.8. Estabilidade dos catalisadores CaZrO_3 e CaZrO_3 – PVA

Uma das mais importantes características de um catalisador para ser usado industrialmente é sua capacidade de reuso, ou seja, manutenção de sua estabilidade e atividade catalítica com o tempo de processo. A perda de atividade, muitas vezes, pode estar relacionada à lixiviação de metais ativos e/ou deposição de material orgânico na superfície ativa do catalisador, levando a sua desativação ou envenenamento (TAUFIQ-YAP et al., 2011).

O teste para avaliar a possível lixiviação do catalisador CaZrO_3 mostrou que o mesmo não apresentou solubilização na fase metanol, conforme resultado de % FAME (4,4 %) apresentado na Tabela 29. O resultado encontrado indica a ocorrência da reação de transesterificação apenas por meio de catálise heterogênea. E ainda, representa um fator extremamente positivo para sua capacidade de reuso, ou seja, não ocorre perda significativa do catalisador após sua utilização.

Tabela 29 - Resultado do teste de lixiviação para o catalisador CaZrO_3

M	T (°C)	t (h)	Massa metanol* (g)	Massa de óleo (g)	%FAME
7:1	64	10	3,23	12,42	4,4

* Recuperado após agitação com 2,0 g de catalisador por 10 h à 64 °C

Complementando esta análise, apresenta-se na Tabela 30, o resultado do teste para a verificação do arraste do catalisador suportado em PVA, ou seja, a contribuição do catalisador na forma livre no processo catalítico. Observa-se que existe uma pequena perda de catalisador por arraste, representada pela conversão de 11,6% FAME. Acredita-se que o atrito, devido à agitação, possa contribuir para o desprendimento do catalisador da matriz polimérica.

Posteriormente à análise de lixiviação (catalisador livre) e arraste (catalisador suportado) foram realizados testes relativos à capacidade de reuso por meio de reações consecutivas (batelada sequencial), com e sem recuperação (pré-lavagem) dos catalisadores.

Tabela 30 - Resultado do teste de arraste para o catalisador CaZrO_3 – PVA

M	T (°C)	t (h)	Massa metanol* (g)	Massa de óleo (g)	%FAME
20:1	64	48	21,8	30,0	11,6

* Recuperado após agitação com 2,0g de catalisador suportado por 24h à 64 °C

A Tabela 31 apresenta de forma resumida os resultados de reuso obtidos para o catalisador CaZrO_3 . As condições reacionais para os ensaios foram mantidas constantes (M=7:1; T=64 °C, C=8% , t=12h).

Tabela 31 - Resultados do teste de reuso do catalisador CaZrO_3

		%FAME			
		Sem pré-lavagem		Com pré-lavagem	
Operação	Batelada sequencial*	Acetona (T _{ambiente})	Hexano (T _{ambiente})	Hexano 100°C	Hexano (T _{ambiente})** Kawashima (2008)
1 ^a	96,7	93,6	79,5	91,5	88
2 ^a	95,4	95,8	86,5	94,6	89
3 ^a	95,0	93,8	94,4	92,2	91
4 ^a	95,2	94,9	63,7	74,0	82
5 ^a	96,7	94,7	9,5	49,0	79

** **Condições reacionais:** T=60°C, t=10h, M= 6:1, 8% de catalisador.

De acordo com os resultados obtidos para a % FAME até a 5ª operação (Tabela 31), a recuperação prévia do catalisador com diferentes solventes (acetona e hexano) e

diferentes temperaturas apresentou resultados satisfatórios de reuso. A lavagem do catalisador com hexano à temperatura ambiente e à 100 °C (extrator sohlet) possibilitou o seu reuso em até 3ª operações consecutivas com conversões acima de 90%. Kawashima et al. (2008) também observaram que o catalisador CaZrO_3 pode ser utilizado em até 4 operações consecutivas com conversões acima de 80%, após lavagem com hexano.

A recuperação do catalisador com acetona possibilitou que o mesmo fosse reutilizado em até cinco operações consecutivas com conversões acima de 90%. Assim, dentre os ensaios realizados, a acetona foi o solvente que apresentou melhores resultados na recuperação do CaZrO_3 . A acetona, sendo um solvente polar, apresenta melhor capacidade na solubilização e remoção de glicerina (polar) na superfície do catalisador.

Com o intuito de se avaliar o uso contínuo do catalisador CaZrO_3 nas reações de transesterificação, foram realizados 02 ensaios de reuso, onde o catalisador foi separado do meio reacional, por centrifugação, e reutilizado no próximo ciclo sem recuperação prévia. No 1º ensaio o catalisador foi testado até a 5ª operação, resultando em conversões maiores que 90% em todas as reações, conforme apresentado na Tabela 31. Um segundo teste foi realizado nas mesmas condições anteriores, com um tempo de reação de 12h e 10 reações consecutivas. Os resultados apresentados na Figura 41 mostram um decréscimo na %FAME após a 8ª reação (%FAME média até a 8ª reação igual a $96,5 \pm 1,9\%$), sendo que na 9ª e 10ª reações as %FAME's foram de 81,5 e 59,5%, respectivamente. Este decaimento da conversão pode estar associado à diminuição da massa de catalisador devido ao processo de separação e de sua transferência entre os ciclos de reação ou pela deposição de material orgânico (óleo ou glicerol) na superfície do catalisador, levando à sua desativação.

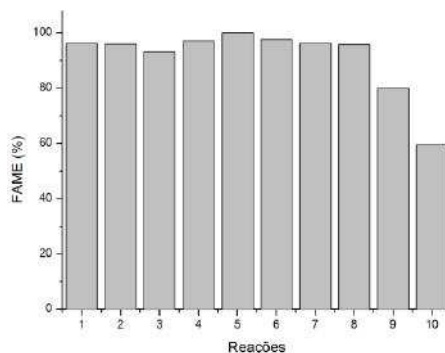


Figura 41 - Ensaios de reuso do catalisador CaZrO_3 livre, sem lavagem intermediária (M= 7:1, C= 8%, T = 64,0 °C e t = 12 h)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) possibilitou analisar a composição do catalisador (CaZrO_3) antes e após ser usado na reação de transesterificação, conforme apresentado na Figura 42.

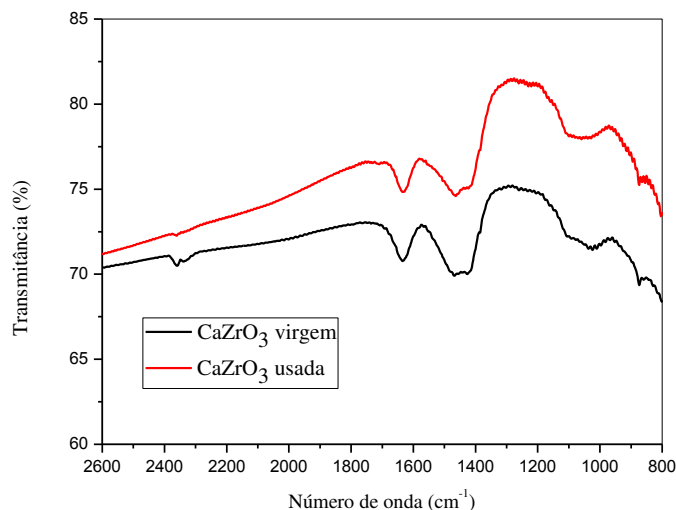


Figura 42 - Espectro de FTIR para amostra de CaZrO_3 virgem e usada

Este resultado confirma os resultados de reuso realizados. Observa-se que não houve alteração do espectro do catalisador CaZrO_3 após ser utilizado na reação de transesterificação, permanecendo as mesmas bandas entre 800 e 2600 cm^{-1} . Desta forma, conclui-se que não houve alteração em sua composição após ser utilizado e recuperado (lavagem com metanol e posterior secagem a 60°C).

O estudo da estabilidade do catalisador CaZrO_3 – PVA apresentou resultados inferiores ao obtido para o CaZrO_3 livre. Os melhores resultados de reuso foram alcançados para as maiores razões molares metanol/óleo: $M=40:1$ sem lavagem intermediária com metanol e $M=20:1$ com lavagem intermediária, sendo verificada a reutilização do catalisador até a 3ª operação (reator magnético) para ambas as condições, conforme resultados apresentados na Tabela 32. As reações foram conduzidas em diferentes configurações de reatores, à 64°C, 4% de catalisador e 24 h de reação. A lavagem intermediária foi realizada no próprio reator, durante 12 h à temperatura de 64°C, sem secagem posterior.

Conforme Figuras 43 e 44, o catalisador CaZrO_3 – PVA não apresentou reuso adotando-se razão molar metanol/óleo 7:1 em nenhuma das condições estudadas, mesmo sendo lavado entre a 1ª e 2ª reação. Aumentando-se a razão molar metanol/óleo

para 20:1, observou-se que, no teste sem lavagem intermediária (batelada sequencial), houve um pequeno incremento na %FAME entre as duas primeiras reações.

Tabela 32 - Resultados de testes de reuso do catalisador CaZrO_3 – PVA

Reatores	M	% FAME/ Reações					Condições Reuso*
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	
Magnético (RM)	7:1	92,4	4,2	4,8	----	----	Batelada Sequencial
	20:1	95,6	17,9	5,2	----	----	
	40:1	94,0	95,6	94,5	37,5	19,5	
	7:1	95,8	3,0	4,1	----	----	Lavagem c/ metanol (12h)
	20:1	98,2	97,9	92,6	79,9	42,9	
Ultrassom (RU)	7:1	100,6	6,4	6,2	----	----	Batelada Sequencial
	20:1	91,2	78,7	5,4	----	----	
	20:1	92,7	92,8	77,6	21,5	8,4	Lavagem c/ metanol (12h)
Membrana Espiral (RME)	7:1	91,0	5,4	4,9	----	----	Batelada Sequencial
	20:1	92,1	67,7	8,4	----	----	
	20:1	91,7	91,8	90,3	80,7	46,4	Lavagem c/ metanol (12h)

*Condições reacionais: $T=64\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C=4\%$ e $t=24h$

Elevando-se a razão molar para 40:1 foi possível o reuso em três reações consecutivas, conforme mencionado anteriormente. Conclui-se então que quanto maior a quantidade de metanol em relação à quantidade de óleo durante a reação, menor é a deposição de glicerol na superfície do catalisador, ou seja, parte do glicerol fica solúvel

na fase metanol.

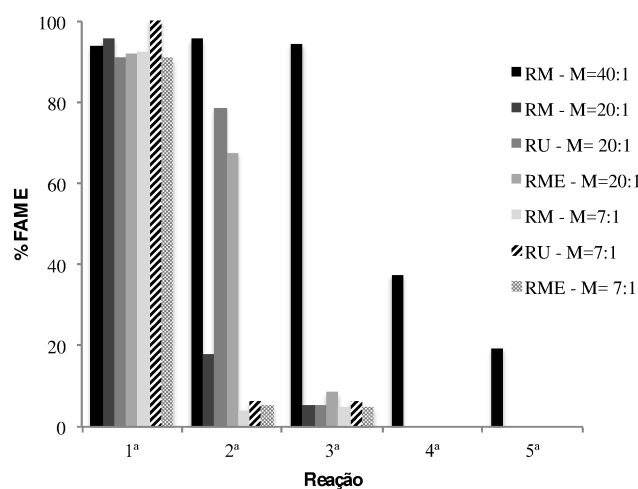


Figura 43 - Ensaio de reuso para o catalisador CaZrO_3 – PVA, por meio de batelada sequencial, em diferentes configurações de reatores (RM, RU e RME) à temperatura de 64°C , 4% de catalisador e 24 h de reação.

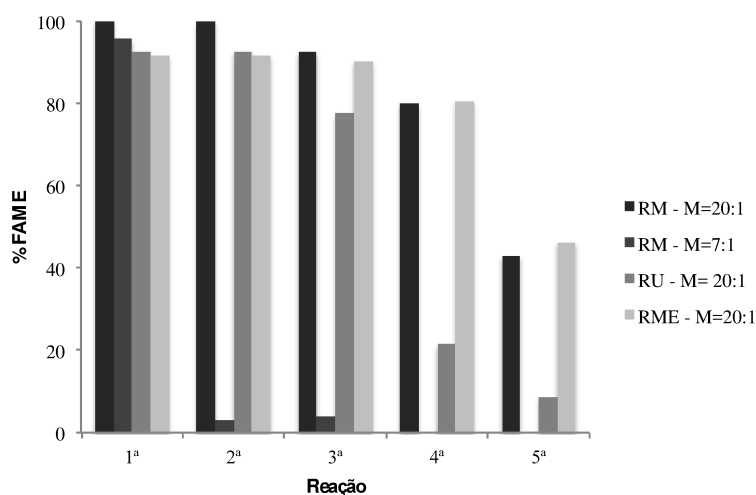


Figura 44 - Ensaio de reuso para o catalisador CaZrO_3 – PVA, com lavagem intermediária em diferentes configurações de reatores (RM, RU e RME), à temperatura de 64°C , 4% de catalisador e 24 h de reação.

E ainda, por meio do procedimento de lavagem intermediária obteve-se, na melhor condição ($M=20:1$), a mesma reutilização do catalisador (até a 3ª operação), quando comparado ao processo batela sequencial ($M=40:1$), porém com a redução da razão molar metanol/óleo pela metade.

Os testes usando-se diferentes formas de agitação e contato entre o catalisador e

o meio reacional (diferentes configurações de reatores) foram realizados para verificar se a perda de atividade estaria relacionada ao arraste do catalisador devido do atrito causado pela agitação magnética vigorosa, haja vista que nas configurações de reatores com agitação ultrassônica (RU) e com membrana espiral (RME) não ocorre esse tipo de arraste. Baseando-se nos resultados obtidos (Figura 45) não foi observado incremento na capacidade de reuso do CaZrO_3 – PVA, ou seja, o efeito do arraste pode ser considerado desprezível, na condição estudada.

Os catalisadores suportados, recuperados com hexano, conforme procedimento descrito na seção 3.7, foram desativados após a primeira reação. O mesmo resultado foi obtido quando recuperados com acetona. Esta desativação pode ser associada a algum produto indesejável que ficou impregnado na superfície do catalisador (óleo de soja não reagido, biodiesel, glicerol), não sendo eliminado após secagem à 60°C. Uma alternativa para se remover algum produto indesejável após a lavagem é calcinar o catalisador a alta temperatura e assim regenerar os seus sítios ativos (TAUFIQ-YAP et al, 2011). No caso do catalisador CaZrO_3 – PVA, este procedimento não é possível, pois o filme de PVA sofreria combustão na temperatura de calcinação.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

De uma forma geral, com base nos resultados e nas discussões realizadas ao longo deste estudo, pode se afirmar que os resultados obtidos demonstram caminhos promissores na produção de biodiesel, principalmente com a possibilidade de uso de membranas cataliticamente ativas, ou seja, apresentando real aplicabilidade em reatores de membranas. Outro aspecto importante foi o estudo do comportamento da reação de transesterificação em função das variáveis de processo. Os resultados obtidos apresentam como potencial à produção de biodiesel utilizando-se configurações alternativas de reatores empregando-se catálise heterogênea.

Dentre as conclusões obtidas destacam-se:

1. Os três óxidos mistos sintetizados apresentaram desempenho catalítico satisfatório, na forma livre e suportados em PVA, quando aplicados à produção de biodiesel por meio de transesterificação catalítica heterogênea, nas condições estudadas.
2. Apesar de não ser solúvel em água, o polímero polissulfona não demonstrou ser eficaz como matriz polimérica para o suporte de catalisadores devido à instabilidade (solubilização) observada durante a reação de transesterificação à temperatura de 64°C;
3. O catalisador CaZrO_3 – PVA apresentou desempenho catalítico superior ao óxido misto do tipo hidrotalcita e ao óxido misto $\text{CaO} - \text{CeO}_2$ suportados em PVA, com base na conversão em biodiesel alcançada pelos catalisadores, em condição operacional pré-estabelecida;
4. Dentre os modelos utilizados para a análise da influência das variáveis: modelo de superfície de resposta (MSR) para um tempo fixo de reação de 12 h e redes neurais artificiais (RNA), considerando-se a variação do tempo de reação, o modelo de RNA desenvolvido para a modelagem da reação de transesterificação usando-se CaZrO_3 – PVA foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, baseado nos valores do coeficiente de determinação (R^2).
5. Nas condições estudadas, todas as variáveis (tempo de reação, temperatura, quantidade de catalisador e razão molar metanol/óleo) apresentaram efeitos significativos na % FAME para reações usando-se CaZrO_3 e também CaZrO_3 – PVA. Sendo que o menor efeito observado foi relativo à razão molar metanol/óleo,

- que analisada para um tempo fixo de 12h apresentou efeito desprezível para a reação com CaZrO_3 e efeito significativo (negativo) para a reação com CaZrO_3 – PVA.
6. O tempo de processo na reação que utiliza catalisador suportado foi a variável que apresentou maior influência (35,1%) na % FAME.
 7. A temperatura de reação apresentou maior efeito na %FAME para a reação com CaZrO_3 – PVA (27,5%) comparada ao efeito na %FAME para a reação com CaZrO_3 (19,7%).
 8. A influência da quantidade de catalisador na % FAME para reações com catalisador livre foi superior à sua influência para reações com catalisador suportado. Para um tempo fixo de 12h (MSR) a quantidade de catalisador apresentou efeito positivo para a reação com CaZrO_3 e efeito desprezível para a reação com CaZrO_3 – PVA.
 9. A condução da reação de transesterificação em reator com agitação magnética resultou em maiores constantes aparentes de reação tanto para o catalisador livre, como para o suportado, nas duas temperaturas consideradas, proporcionando uma agitação mais eficiente quando comparada à agitação ultrassônica.
 10. O suporte do catalisador na matriz de PVA não apresentou contribuição significativa na velocidade da reação, apresentando maior resistência à transferência de massa quando comparado ao catalisador na forma livre.
 11. A partir das condições reacionais ótimas obtidas (temperatura, tempo de reação, razão molar metanol/óleo e quantidade de catalisador) para as reações de transesterificação usando-se CaZrO_3 e CaZrO_3 – PVA conclui-se que para se atingir conversões acima de 96 %FAME em condições brandas de temperatura e pressão (64 °C e pressão atmosférica) faz-se necessário altos tempos de reação, 12 h usando-se CaZrO_3 e 22 h usando-se CaZrO_3 – PVA.
 12. O resultado de lixiviação desprezível do CaZrO_3 pelo metanol indica a ocorrência da reação de transesterificação apenas por meio de catálise heterogênea. Sendo que a glicerina produzida em determinadas condições operacionais apresentou-se incolor, agregando valor ao processo.
 13. O catalisador CaZrO_3 é mais estável que o catalisador CaZrO_3 – PVA, sendo promissor o seu uso em processos contínuos de produção de biodiesel devido à alta

capacidade de reuso obtida (08 reações consecutivas), processo batelada, sem necessidade de recuperação intermediária.

14. Razões molares metanol/óleo mais elevadas (40:1 e 20:1 com lavagem intermediária) incrementaram a estabilidade do catalisador CaZrO_3 - PVA diminuindo a possível deposição de matéria orgânica.
15. A proposta de um reator com membrana catalítica espiral se apresenta mais viável para a produção de biodiesel em escala industrial, quando comparado à um reator sob agitação magnética, usando-se o catalisador suportado (CaZrO_3 - PVA) fragmentado.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Pesquisar e avaliar diferentes suportes, com a finalidade de se aumentar a capacidade de reuso do catalisador suportado;
- Estudar mais profundamente a cinética da reação de transesterificação catalisada por CaZrO_3 e $\text{CaZrO}_3 - \text{PVA}$;
- Propor um processo simultâneo de reação e separação por membrana;
- Investigar a produção de biodiesel em um reator de leito fixo, processo contínuo, usando-se o catalisador CaZrO_3 na forma livre e suportado;
- Avaliar a produção de biodiesel por meio de etanólise do óleo de soja usando CaZrO_3 e $\text{CaZrO}_3 - \text{PVA}$ e também a partir de outras fontes de óleo, visando a redução dos custos de produção.
- Obter as melhores condições para produção de glicerina com alto grau de pureza, avaliando seu valor agregado e aplicação industrial

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, M. C. G.; JIMÉNEZ-URBISTONDO, I.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; et al. CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, n. 1-2, p. 35–43, 2008.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim Mensal do Biodiesel**. Janeiro de 2015. Disponível em: < http://www.anp.gov.br/boletim_mensal. Acesso em: 20 fevereiro 2015.

ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; BADRUDDIN, I. A.; et al. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p. 2070–2093, 2012.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 14–26, 2013.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 1999–2008, 2010.

AVRAMOVIĆ, J. M.; STAMENKOVIĆ, O. S.; TODOROVIĆ, Z. B.; LAZIĆ, M. L.; VELJKOVIĆ, V. B. The optimization of the ultrasound-assisted base-catalyzed sunflower oil methanolysis by a full factorial design. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 11, p. 1551–1557, 2010.

BADDAY, A. S.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K. T. Transesterification of crude Jatropha oil by activated carbon-supported heteropolyacid catalyst in an ultrasound-assisted reactor system. **Renewable Energy**, v. 62, p. 10–17, 2014.

BAROUTIAN, S.; AROUA, M. K.; RAMAN, A. A. A.; SULAIMAN, N. M. N. A packed bed membrane reactor for production of biodiesel using activated carbon supported catalyst. **Bioresource technology**, v. 102, n. 2, p. 1095–1102, 2011.

BARR, A.; FEIGENBAUM, E. A. The Handbook of Artificial Intelligence. v.1. **Addison-Wesley, Reading, MA**, 1981.

BAUGHMAN, D. R.; LIU, Y. A. Neural Networks in Bioprocessing and Chemical Engineering. **Academic Press**, p. 488, 1995.

BETIKU, E.; AJALA, S. O. Modeling and optimization of Thevetia peruviana (yellow oleander) oil biodiesel synthesis via Musa paradisiacal (plantain) peels as heterogeneous base catalyst: A case of artificial neural network vs. response surface methodology. **Industrial Crops and Products**, v. 53, p. 314–322, 2014.

BETIKU, E.; OMILAKIN, O. R.; AJALA, S. O.; et al. Mathematical modeling and process parameters optimization studies by artificial neural network and response surface methodology : A case of non-edible neem (Azadirachta indica) seed oil biodiesel synthesis. , v. 72, p. 266–273, 2014.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–977, 2008.

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

BORGES, M. E.; DÍAZ, L.; ALVAREZ-GALVÁN, M. C.; BRITO, A. High performance heterogeneous catalyst for biodiesel production from vegetal and waste oil at low temperature. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, n. 1-2, p. 310–315, 2011.

BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. V. Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 4763–4784, 2012.

BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J. A. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catalysis Today**, v. 106, n. 1-4, p. 190–192, 2005.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº270, de 22 de setembro de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº45, de 25 de fevereiro de 2014. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF

BUONOMENNA MG, CHOI SH, DRIOLI E. Catalysis in polymeric membrane reactors: the membrane role. **Asia Pac Journal of Chemical Engineering**, v.5, p. 26–34, 2010.

CAO, P.; DUBÉ, M. A.; TREMBLAY, A. Y. High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 11, p. 1028–1036, 2008.

CARO, J.; NOACK, M. Zeolite membranes - Recent developments and progress. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 215–233, 2008.

CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4378–4399, 2011.

DESHMANE, V. G.; ADEWUYI, Y. G. Synthesis and kinetics of biodiesel formation via calcium methoxide base catalyzed transesterification reaction in the absence and presence of ultrasound. **Fuel**, v. 107, p. 474–482, 2013.

DOSSIN, T. F.; REYNIERS, M. F.; BERGER, R. J.; MARIN, G. B. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, n. 1-2, p. 136–148, 2006.

DUBÉ, M. A.; TREMBLAY, A. Y.; LIU, J. Biodiesel production using a membrane reactor. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 3, p. 639–647, 2007.

- DI SERIO, M.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 45, p. 3009-3014, 2006.
- DI SERIO, M. DI; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 1, p. 207-217, 2008.
- DI SERIO, M.; TESSER, R.; CASALE, L.; D'ANGELO, A.; TRIFIOGGI, M.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysis in biodiesel production: the influence of leaching. **Topics in Catalysis**, v. 53, 811-819, 2010.
- DI SERIO, M. DI; MALLARDO, S.; CAROTENUTO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. Mg/Al hydrotalcite catalyst for biodiesel production in continuous packed bed reactors. **Catalysis Today**, v. 195, n. 1, p. 54-58, 2012.
- DORIGO, M.; STÜTZLE, T. Ant colony optimization. **Massachusetts Institute of Technology**. London, England. 305 p. 2004.
- FISCHER, J. Produção de etanol de segunda geração pelo uso de complexo enzimático de cepas selecionadas do ecossistema do cerrado. **Tese de doutorado**. Uberlândia, MG, 2014.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L.; REGIONAL, N. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. , v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.
- FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. **Catalysis Communications**, v. 5, n. 12, p. 721-723, 2004.
- FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 10, p. 870-873, 2006.
- GAO, L.; XU, B.; XIAO, G.; LV, J. Transesterification of palm oil with methanol to biodiesel over a KF/hydrotalcite solid catalyst. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 5, p. 3531-3535, 2008.
- GARCIA, C. M.; TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L. L.; SCHUCHARDT, U. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6608-6613, 2008.
- GARSON, G. D., Interpreting neural-network connection weights. **AI Expert**, v.6, n.4, p. 46-51, 1991.
- GERPEN, J. VAN. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1097-1107, 2005.
- GERPEN, J. VAN; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D. Biodiesel Production Technology. **Nacional Renewable Energy Laboratory**, , n. July, p. 1-105, 2004.
- GRANADOS, M. L.; POVES, M. D. Z.; ALONSO, D. M.; et al. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, n. 3, p. 317-326, 2007.

GRYGLEWICZ, S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v.70, p. 249–53, 1999.

GUAN H-M, CHUNG T-S, HUANG Z, CHNG ML, KULPRATHIPANJA S. Poly(vinyl alcohol) multi- layer mixed matrix membranes for the dehydration of ethanol-water mixture. **Journal of Membrane Science** v.268, p.113–22, 2006

GUERREIRO L, CASTANHEIRO JE, FONSECA IM, MARTIN-ARANDA RM, RAMOS AM, VITAL J. Trans- esterification of soybean oil over sulfonic acid functionalised polymeric membranes. **Catalysis Today**, v.118, p.166–71, 2006

GUERREIRO, L.; PEREIRA, P. M.; FONSECA, I. M.; et al. PVA embedded hydrotalcite membranes as basic catalysts for biodiesel synthesis by soybean oil methanolysis. **Catalysis Today**, v. 156, n. 3-4, p. 191–197, 2010.

HATTORI, H.; SHIMA, M.; KABASHIMA, H. Alcoholysis of ester and epoxide catalyzed by solid bases alcoholysis of propylene oxide. , p. 3507–3512, 2000.

HECHT-NIELSEN, R. Neurocomputing. **Addison-Wesley, Reading, MA**, 1990.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 12, p. 1502–1514, 2009a.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, n. 1-2, p. 1–10, 2009b.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, 3. ed., v.1, São Paulo: IMESP,, p. 25-26, 1985.

JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, n. 1-2, p. 86–91, 2008.

JANAUN, J.; ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 4, p. 1312–1320, 2010.

JITPUTTI, J.; KITTIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; et al. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 116, n. 1, p. 61–66, 2006.

JUAN, J. C.; KARTIKA, D. A.; WU, T. Y.; HIN, T. Y. Y. Biodiesel production from jatropha oil by catalytic and non-catalytic approaches: An overview. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 452–460, 2011.

KALINKIN, A. M.; NEVEDOMSKII, V. N.; KALINKINA, E. V.; BALLYAKIN, K. V. Milling assisted synthesis of calcium zirconate CaZrO₃. **Solid State Sciences**, v. 34, p. 91–96, 2014.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource technology**, v. 99, n. 9, p. 3439–43, 2008.

- KAPILAKARN K; PEUGTONG A. A comparison of costs of biodiesel production from transesterification. **International Energy Journal**, v.8, 1–6, 2007.
- KHARAZMI, A.; SAION, E.; FARAJI, N.; HUSSIN, R. M.; YUNUS, W. M. M. Structural, optical and thermal properties of PVA/CdS nanocomposites synthesized by radiolytic method. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 97, p. 212–216, 2014.
- KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. **Fuel**, v. 86, n. 16, p. 2560–2567, 2007.
- KONDAMUDI, N.; MOHAPATRA, S. K.; MISRA, M. Quintinite as a bifunctional heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, n. 1-2, p. 36–43, 2011.
- KOUZU, M.; HIDAKA, J. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. **Fuel**, v. 93, p. 1–12, 2012.
- KUMAR, D.; KUMAR, G.; POONAM; SINGH, C. P. Ultrasonic-assisted transesterification of Jatropha curcus oil using solid catalyst, Na/SiO₂. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 5, p. 839–844, 2010.
- KUS, S. The catalytic performance in oxidative coupling of methane and the surface basicity of La₂O₃, Nd₂O₃, ZrO₂ and Nb₂O₅*. **Fuel**, v. 82, n. 11, p. 1331–1338, 2003.
- LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010.
- LEUNG, D.; YANG, D.; LI, Z.; et al. Biodiesel from Zophobas morio larva oil: Process optimization and FAME characterization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 1036–1040, 2012.
- LIFKA J.; ONDRUSCHKA, B. Influence of mass transfer on the production of biodiesel. **Chemical Engineering Technology**, v. 27, 1156–9, 2004,
- LIMA, S. M. Preparação e aplicação de óxidos tipo perovskita La_{1-x}Ce_xNiO₃ e La_{1-x}Ca_xNiO₃ para obtenção de gás de síntese a partir do metano. 203f. **Dissertação de Doutorado**, Universidade Federal de São Carlos, Engenharia Química, 2006.
- LIMA, J.; LIMA, D. O.; ABDUL, Y.; et al. Applied Catalysis A : General Strontium zirconate heterogeneous catalyst for biodiesel production : Synthesis , characterization and catalytic activity evaluation. “**Applied Catalysis A, General**,” v. 445-446, p. 76–82, 2012.
- LIN, C.; LIN, H.; HUNG, L. Fuel structure and properties of biodiesel produced by the peroxidation process. **Fuel**, v. 85, n. 12-13, p. 1743–1749, 2006.
- LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G.; MO, X. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg-Al hydrotalcite derived catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 331, n. 1, p. 138–148, 2007.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production : a review 1. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1–15, 1999.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 6, p. 1300–1311, 2007.

HERNANDEZ, M. R.; JUAN, A.; REYES-LABARTA, F. J. V. New Heterogeneous Catalytic Transesterification of Vegetable and Used Frying Oil Title. **Industrial. Engineering. Chemistry**, v. 49, p. 9068–9076, 2010.

MARULANDA, V. F. Biodiesel production by supercritical methanol transesterification: Process simulation and potential environmental impact assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 33, p. 109–116, 2012.

MATH, M. C.; KUMAR, S. P.; CHETTY, S. V. Technologies for biodiesel production from used cooking oil — A review. **Energy for Sustainable Development**, v. 14, n. 4, p. 339–345, 2010.

MAZZONE, L. C. de A.; Produção de monoéster via etanolise por hidrotalcitas termoativadas: síntese e caracterização. **Dissertação de mestrado**. São Carlos. 2011.

MEHER, L. C.; NAIK, S. N., DAS, L. M. Methanolysis of Pongamia Pinnata (Karanja) oil for production of biodiesel. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 63, 913–8, 2004.

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

MOOTABADI, H.; SALAMATINIA, B.; BHATIA, S.; ABDULLAH, A. Z. Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts. **Fuel**, v. 89, n. 8, p. 1818–1825, 2010.

MOREIRA, A. B. R.; PEREZ, V. H.; ZANIN, G. M.; CASTRO, H. F. DE. Biodiesel synthesis by enzymatic transesterification of palm oil with ethanol using lipases from several sources immobilized on silica-PVA composite. **Energy and Fuels**, v. 21, n. 6, p. 3689–3694, 2007.

MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; SUBRAMANIAN, R.; NEDUNCHEZHIAN, N. Biodiesel as an alternative fuel for diesel engines-A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 3, p. 653–662, 2009.

NAVAJAS, A.; CAMPO, I.; ARZAMENDI, G.; et al. Synthesis of biodiesel from the methanolysis of sunflower oil using PURAL® Mg–Al hydrotalcites as catalyst precursors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1-2, p. 299–309, 2010. Elsevier B.V.

OH, P. P.; LAU, H. L. N.; CHEN, J.; CHONG, M. F.; CHOO, Y. M. A review on conventional technologies and emerging process intensification (PI) methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 5131–5145, 2012.

OMRAEI, M.; SHEIBANI, S.; SADRAMELI, S. M.; TOW, J. Preparation of Biodiesel Using KOH-MWCNT Catalysts: An Optimization Study. , p. 1829–1835, 2013.

PADULA, A. D.; SANTOS, M. S.; FERREIRA, L.; BORENSTEIN, D. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. **Energy Policy**, v. 44, p. 395–405, 2012.

- PAL, N.; PAUL, M.; BHAUMIK, A. New mesoporous perovskite ZnTiO_3 and its excellent catalytic activity in liquid phase organic transformations. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, n. 1-2, p. 153–160, 2011.
- PINZI, S.; GARCIA, I. L.; LOPEZ-GIMENEZ, F. J.; et al. The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: A review of social, economical and technical implications. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 5, p. 2325–2341, 2009.
- PORTA, P.; DE ROSSI, P.; FATICANTI, M.; MINELLI, G.; PETTITI, I.; LISI, L.; TURCO, M. Perovskite-Type Oxides II. Redox Properties of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ and $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ and Methane Catalytic Combustion **Journal of Solid State Chemistry**, v. 146, p. 292–298, 1999.
- POTDAR, H. S.; DESHPANDE, S. B.; PATIL, A. J.; et al. Preparation and characterization of strontium zirconate (SrZrO_3) fine powders. **Materials Chemistry and Physics**, v. 65, p. 178–185, 2000.
- QI, D. H.; GENG, L. M.; CHEN, H.; et al. Combustion and performance evaluation of a diesel engine fueled with biodiesel produced from soybean crude oil. **Renewable Energy**, v. 34, n. 12, p. 2706–2713, 2009.
- R CORE TEAM (2014). R: A language and environment for statistical computing. **R Foundation for Statistical Computing**, Vienna, Austria. URL <http://www.R-project.org/>.
- RAMACHANDRAN, K.; SUGANYA, T.; NAGENDRA GANDHI, N.; RENGANATHAN, S. Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 22, p. 410–418, 2013.
- ROSCHAT, W.; KACHA, M.; YOOSUK, B.; SUDYOADSUK, T.; PROMARAK, V. Biodiesel production based on heterogeneous process catalyzed by solid waste coral fragment. **Fuel**, v. 98, p. 194–202, 2012.
- ROYON, D.; DAZ, M.; ELLENRIEDER, G.; LOCATELLI, S. Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 3, p. 648–653, 2007.
- SALINAS, D.; GUERRERO, S.; ARAYA, P. Transesterification of canola oil on potassium-supported TiO_2 catalysts. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 8, p. 773–777, 2010.
- SALOMÃO, R.; VILLAS-BÔAS, M. C. O.; PANDOLFELLI, V. C. Hidratação do óxido de magnésio em presença de alumina hidratável. **Cerâmica**, v. 56, n. 339, p. 305–310, 2010.
- SAMUKAWA, T.; KAIEDA, M.; MATSUMOTO, T.; et al. Pretreatment of immobilized *Candida antarctica* lipase for biodiesel fuel production from plant oil. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 90, n. 2, p. 180–183, 2000.
- SANI, Y. M.; DAUD, W. M. A. W.; ABDUL AZIZ, A. R. Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 140–161, 2014.

SANTACESARIA, E.; VICENTE, G. M.; SERIO, M. DI; TESSER, R. Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. **Catalysis Today**, v. 195, n. 1, p. 2–13, 2012.

SARKAR, B.; SRIDHAR, S.; SARAVANAN, K.; KALE, V. Preparation of fatty acid methyl ester through temperature gradient driven pervaporation process. **Chemical Engineering Journal**, v.162, p.609–615, 2010

SEMWAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource technology**, v. 102, n. 3, p. 2151–61, 2011.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B. Development of biodiesel: Current scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 6-7, p. 1646–1651, 2009.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; KORSTAD, J. Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 90, n. 4, p. 1309–1324, 2011.

SINGH, A. K.; FERNANDO S. D. Reaction kinetics of soybean oil transesterification using heterogeneous metal oxide catalysts. *Chemical Engineering Technology*, v.30, p. 1716–20, 2007.

SHUIT, S. H.; ONG, Y. T.; LEE, K. T.; SUBHASH, B.; TAN, S. H. Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: a review. **Biotechnology advances**, v. 30, n. 6, p. 1364–80, 2012.

SILVA, C. C. C. M.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M.; ARANDA, D. A. G. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 2, p. 205–210, 2010.

SON, S. M.; KUSAKABE, K. Transesterification of sunflower oil in a countercurrent trickle-bed reactor packed with a CaO catalyst. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n. 7, p. 650–654, 2011

SORDA, G.; BANSE, M.; KEMFERT, C. An overview of biofuel policies across the world. **Energy Policy**, v. 38, n. 11, p. 6977–6988, 2010.

STAMENKOVIĆ, O. S.; TODOROVIĆ, Z. B.; LAZIĆ, M. L.; VELJKOVIĆ, V. B.; SKALA, D. U. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 5, p. 1131–1140, 2008.

STAMENKOVIĆ, O. S.; VELIČKOVIĆ, A. V.; VELJKOVIĆ, V. B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. **Fuel**, v. 90, n. 11, p. 3141–3155, 2011.

STANKIEWICZ, A.; MOULIJN, J. A., Process intensification: transforming chemical engineering. **Chemical Engineering Progress**, v.96 22 - 34, 2000.

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; NISHIMURA, R.; MAEDA, Y. Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 12, n. 5, p. 367–372, 2005.

- TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; MAZAHARI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v. 104, p. 683–710, 2013a.
- TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; ZAREI, A.; NOSHADI, I. Transesterification of waste cooking oil by heteropoly acid (HPA) catalyst: Optimization and kinetic model. **Applied Energy**, v. 102, p. 283–292, 2013b.
- TAUFIQ-YAP, Y. H.; LEE, H. V.; HUSSEIN, M. Z.; YUNUS, R. Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 2, p. 827–834, 2011.
- TEIXEIRA, A. P. C.; SANTOS, E. M.; VIEIRA, A. F. P.; LAGO, R. M. Use of chrysotile to produce highly dispersed K-doped MgO catalyst for biodiesel synthesis. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p. 104–110, 2013.
- TRAKARNPRUK, W.; PORNTANGJITLIKIT, S. Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. **Renewable Energy**, v. 33, n. 7, p. 1558–1563, 2008.
- TREMBLAY, A. Y.; CAO, P.; DUBÉ, M. A. Biodiesel production using ultralow catalyst concentrations. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2748–2755, 2008.
- VELJKOVIĆ, V. B.; STAMENKOVIĆ, O. S.; TODOROVIĆ, Z. B.; LAZIĆ, M. L.; SKALA, D. U. Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide. **Fuel**, v. 88, n. 9, p. 1554–1562, 2009.
- VELJKOVIĆ, V. B.; AVRAMOVIĆ, J. M.; STAMENKOVIĆ, O. S. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 2, p. 1193–1209, 2012.
- VERZIU, M.; FLOREA, M.; SIMON, S.; et al. Transesterification of vegetable oils on basic large mesoporous alumina supported alkaline fluorides-Evidences of the nature of the active site and catalytic performances. **Journal of Catalysis**, v. 263, n. 1, p. 56–66, 2009.
- VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; ESTEBAN, A. Kinetics of sunflower oil methanolysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 15, p. 5447–5454, 2005.
- WANG, L.; YANG, J. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. **Fuel**, v. 86, n. 3, p. 328–333, 2007.
- WANG, Y.; PENGZHAN LIU, S. O.; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 1, p. 184–188, 2007.
- WEN, Z.; YU, X.; TU, S. T.; YAN, J.; DAHLQUIST, E. Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts. **Applied Energy**, v. 87, n. 3, p. 743–748, 2010.
- WU, H.; ZHANG, J.; WEI, Q.; ZHENG, J.; ZHANG, J. Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts. , v. 109, p. 13–18, 2013.

- XI, Y.; DAVIS, R. J. Influence of water on the activity and stability of activated MgAl hydrotalcites for the transesterification of tributyrin with methanol. **Journal of Catalysis**, v. 254, n. 2, p. 190–197, 2008.
- XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, n. 1-2, p. 24–32, 2006.
- XIE, W.; HUANG, X.; LI, H. Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 4, p. 936–939, 2007.
- YANG, W.; KIM, Y.; LIU, P. K. T.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. T. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg – Al – CO₃ layered double hydroxide. , v. 57, p. 2945–2953, 2002.
- ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Biodiesel production using alumina-supported calcium oxide: An optimization study. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 2, p. 243–248, 2010.
- ZABETI, M.; WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 6, p. 770–777, 2009.
- ZENG, H. Y.; FENG, Z.; DENG, X.; LI, Y. Q. Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. **Fuel**, v. 87, n. 13-14, p. 3071–3076, 2008.
- ZENG, H. Y.; LIAO, K. B.; DENG, X.; JIANG, H.; ZHANG, F. Characterization of the lipase immobilized on Mg-Al hydrotalcite for biodiesel. **Process Biochemistry**, v. 44, n. 8, p. 791–798, 2009.
- ZHANG, Y.; PAN, B. Modeling batch and column phosphate removal by hydrated ferric oxide-based nanocomposite using response surface methodology and artificial neural network. **Chemical Engineering Journal**, v. 249, p. 111–120, 2014.
- ZHU, M.; HE, B.; SHI, W.; et al. Preparation and characterization of PSSA/PVA catalytic membrane for biodiesel production. **Fuel**, v. 89, n. 9, p. 2299–2304, 2010.