



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

**Desenvolvimento de Catalisadores Derivados
de Compostos Naturais e Residuais Para a
Produção de Biodiesel**

**Autor: Bruno Luiz de Deus Adão
Filipe Rodrigues Malafaia
Orientador: Julio Lemos de Macedo**

**Brasília, DF
2013**



**BRUNO LUIZ DE DEUS ADÃO
FILIPE RODRIGUES MALAFAIA**

**Desenvolvimento de Catalisadores Derivados de Compostos Naturais e
Residuais Para a Produção de Biodiesel**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Dr. Julio Lemos de Macedo
Co-Orientadora: Dr^a.Grace Ferreira Ghesti

**Brasília, DF
2013**

Adão, Bruno Luiz de Deus.

Malafaia, Filipe Rodrigues.

Desenvolvimento de Catalisadores Derivados de Compostos Naturais e Residuais Para a Produção de Biodiesel / Bruno Luiz de Deus Adão e Filipe Rodrigues Malafaia. Brasília: UnB, 2013. 48 p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2013. Orientação: Dr. Julio Lemos de Macedo.

1. Catálise. 2. Catalisador heterogêneo. 3. Biodiesel
I. de Macedo, Julio Lemos. II. Ghesti, Grace Ferreira

CDU Classificação

Bruno Luiz de Deus Adão
e
Filipe Rodrigues Malafaia

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 26/07/2013 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. Dr.: Julio Lemos de Macedo, UnB/ IQ
Orientador

Prof. Dr.^a: Sílvia Claudia Loureiro Dias, UnB/ IQ
Membro Convidado

Prof. Dr.^a: Andréia Alves Costa, UnB/ FGA
Membro Convidado

Brasília, DF
2013

AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos excelentes professores, Julio Lemos de Macedo e Grace Ferreira Ghesti, que nos orientaram com muita paciência e dedicação durante todo o trabalho.

Agradecemos também ao Laboratório de Catálise (LabCat) do UnB/IQ, desde os graduandos aos professores Sílvia C. L. Dias e José A. Dias, que sempre nos ajudaram e propiciaram um ambiente com excelentes condições de trabalho.

RESUMO

As fontes alternativas e sustentáveis de energia têm ganhado espaço no quadro econômico atual, principalmente devido ao alto preço e futuro esgotamento das fontes de combustíveis fósseis. Inúmeras são as alternativas energéticas, dentre elas, uma que tem se destacado no mercado é o biodiesel, visto que suas características intrínsecas são ambientalmente amigáveis e muito similares ao diesel derivado do petróleo. Existem diversas formas de obtenção do biodiesel, sendo as mais importantes: as reações de transesterificação de triacilglicerídeos e de esterificação de ácidos graxos livres (AGLs). Ambos os substratos, triacilglicerídeos e AGLs, podem ser encontrados em óleos vegetais, gordura animal, borra ácida, óleos residuais, etc. Para que a produção de biodiesel ocorra de forma eficiente, as reações de transesterificação e esterificação necessitam da presença de um catalisador. A catálise homogênea básica é a forma mais utilizada de obtenção do biodiesel, porém existem restrições quanto a concentração de água e AGLs, ambos encontrados em matérias-primas mais baratas, como óleos residuais. Além disso, os catalisadores normalmente utilizados (e.g., NaOH, KOH, etc.) são agressivos ao meio ambiente e necessitam de uma etapa de neutralização. A utilização de substratos de descarte é essencial para que a produção de biodiesel se enquadre no contexto sustentável. Catalisadores heterogêneos têm se mostrado eficientes em reações de esterificação de AGLs e de transesterificação de óleos residuais, além de serem reutilizáveis e não requererem etapa de neutralização após a reação. O objetivo deste trabalho foi desenvolver catalisadores heterogêneos ácidos e básicos derivados de compostos naturais ou residuais. Foram utilizados os seguintes materiais: glicose e cinzas de casca de arroz (CCA), como matéria prima para catalisadores ácidos, e casca de ovo, para o desenvolvimento de um catalisador heterogêneo básico. A glicose foi submetida à pirólise controlada, a fim de se obter um composto contendo lâminas de anéis aromáticos. Os dois materiais, glicose pirolisada e casca de arroz carbonizada (CCA) foram submetidos ao processo de sulfonação e aplicados nas reações de obtenção de biodiesel, onde apresentaram taxas de conversão acima de 90%. Já o catalisador heterogêneo básico foi preparado mediante a calcinação da casca de ovo vermelho, que após ativação com um promotor, KF, apresentou taxa de conversão em biodiesel acima de 80%.

Palavras-chave: Catalisadores heterogêneos, compostos naturais e residuais, catalisadores ácidos, catalisadores básicos, biodiesel.

ABSTRACT

The alternative and sustainable energies have gained more importance in the contemporary economic context, mainly because of the high price and future depletion of fossil fuel sources. There are innumerable energetic alternatives and, among them, biodiesel stands out in the market since its intrinsic properties are environmentally friendly and very similar to petroleum-based diesel. There are several routes for biodiesel production and the most important are: the transesterification of triacylglycerides and esterification of free fatty acids (FFAs). Both substrates, triglycerides and FFAs, can be found in vegetable oils, animal fat, acidulated soapstock, residual oils, etc. For the efficient production of biodiesel, the transesterification and esterification reactions require the presence of a catalyst. The homogeneous basic catalysis is the most used method to obtain biodiesel, but there are restrictions about the concentration of water and FFAs, common compounds found in cheap raw materials, such as wasted oils. In addition, the catalysts normally used (*e.g.*, NaOH, KOH, etc.) are aggressive to the environment and need a neutralization step. The use of wasted raw materials is essential to put the production of biodiesel within the sustainable perspective. Heterogeneous catalysts have proven to be quite efficient in the esterification reaction of FFAs and in the transesterification reaction of residual oils, they are also reusable and do not require a neutralization step after reaction. The aim of this study was to develop acid and basic heterogeneous catalysts derived from natural or residual compounds. The materials used were: glucose and rice husk ash (RHA) as raw material for acid catalysts and egg shells as raw material for basic catalysts. Glucose was submitted to controlled pyrolysis in order to obtain a compound with aromatics sheets. Both materials, pyrolyzed glucose and burnt rice husk (RHA), were submitted to a sulfonation process and applied in the reactions to obtain biodiesel, showing conversion rates above 90%. The basic heterogeneous catalyst was synthesized by calcination of red egg shells, which after activation with a promoter, KF, presented conversion rate above 80%.

Keywords: heterogeneous catalysts, natural and residual compounds, acid catalysts, basic catalysts, biodiesel.

LISTA DE ABREVIATURAS

- AGLs – ácidos graxos livres.
- CCA – cinzas de casca de arroz.
- CCAS – cinzas de casca de arroz sulfonadas.
- CCAS-A – cinzas de casca de arroz sulfonadas e lavadas com água.
- CCAS-E – cinzas de casca de arroz sulfonadas e lavadas com etanol.
- CPAS – compostos aromáticos.
- CO – monóxido de carbono
- CO₂ – dióxido de carbono
- CHN – análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio.
- DRX - difração de raios X.
- DTA - análise térmica diferencial.
- DTG - termogravimetria derivada.
- FRX/EDX – fluorescência de raios X por energia dispersiva.
- FTIR – espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.
- GEE – gases de efeito estufa.
- HC – hidrocarbonetos.
- HPA's – hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
- MP – materiais particulados.
- MME – Ministério de Minas e Energia.
- TG – termogravimetria.
- TAG – triacilglicerídeo.
- SO_x – óxidos de enxofre.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de esterificação de ácidos graxos.	7
Figura 2 – Reação de transesterificação dos triacilglicerídeos por rota etílica.	8
Figura 3 – Sulfonação aromática	11
Figura 4 – Formação de sítios ácidos de Brønsted após sulfonação de espécies aromáticas.	12
Figura 5 – Reator do Laboratório de Catálise/IQ-UnB. À esquerda tem-se a cápsula de teflon junto ao reator de aço inoxidável. À direita tem-se o equipamento de agitação e aquecimento.....	14
Figura 6 – Separação da glicerina (fase inferior) do biodiesel (fase superior).....	17
Figura 7 - Espectro de FTIR da glicose.	18
Figura 8 - Espectro de FTIR da glicose após pirólise a 300°C.	19
Figura 9 - Espectros de FTIR da glicose pirolisada a 200 °C (linha azul) e 300 °C (linha vermelha) seguido de sulfonação.	20
Figura 10 - Curvas DTG (linha azul) e DTA (linha vermelha) da glicose.	21
Figura 11 - Curva DTG (linha azul) e DTA (linha vermelha) da glicose pirolisada a 200 °C e sulfonada.....	21
Figura 12 - Curva DTG (linha azul) e DTA (linha vermelha) da glicose após pirólise a 300 °C e sulfonação.....	22
Figura 13 - Espectro de FTIR das cinzas de casca de arroz.....	25
Figura 14 - Espectro de FTIR das cinzas de casca de arroz sulfonadas.	26
Figura 15 - Curvas DTG (linha azul), DTA (linha vermelha) e TG (linha verde) das cinzas de casca de arroz.	27
Figura 16 - Curva DTG (linha azul), DTA (linha vermelha) e TG (linha verde) das cinzas de casca de arroz após a sulfonação.	27
Figura 17 - Espectro de FTIR da casca de ovo macerada.	30
Figura 18 - Espectro de FTIR da casca de ovo calcinada.	30
Figura 19 - Curva DTG (linha azul), DTA (linha marrom) e resíduo (linha pontilhada) das cinzas de casca de ovo.	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Conversão em biodiesel para reações de esterificação da glicose pirolisada e glicose pirolisada e sulfonada	23
Tabela 2 - Conversão em biodiesel para reações de transesterificação, por rota etílica, com óleo comercial e usado.	24
Tabela 3 - Conversão em biodiesel para reações de esterificação, por rota etílica, do catalisador lavado com bicarbonato de sódio e água e etanol.	24
Tabela 4 - Conversão em biodiesel das reações de esterificação e transesterificação dos catalisadores após 1 h.	28
Tabela 5 - Conversão biodiesel das reações de esterificação dos catalisadores lavados com água e etanol após 1 h.	29

SUMÁRIO

CAPA.....	I
FOLHA DE ROSTO.....	II
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	IV
AGRADECIMENTOS	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE ABREVIATURAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	X
SUMÁRIO.....	XI
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	5
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
3.1. BIODIESEL.....	6
3.1.1. <i>Matérias-primas</i>	6
3.1.2. <i>Modo de obtenção</i>	6
3.2. CATALISADORES	8
3.2.1. <i>Catalisadores homogêneos</i>	8
3.2.2. <i>Catalisadores heterogêneos</i>	9
3.3. CATALISADORES DERIVADOS DE COMPOSTOS NATURAIS OU RESIDUAIS	10
3.3.1. <i>Compostos Naturais</i>	11
3.3.2. <i>Compostos residuais</i>	12
4. EXPERIMENTAL	14
4.1. MATERIAIS.....	14
4.2. SÍNTESE DOS CATALISADORES	14
4.2.1. <i>Glicose</i>	14
4.2.2. <i>Cinzas de casca de arroz</i>	15
4.2.3. <i>Casca de ovo</i>	15
4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	15
4.3.1. <i>Análise elementar por CHN e FRX/EDX</i>	15
4.3.2. <i>Medidas de infravermelho (FTIR)</i>	16
4.3.3. <i>Análises térmicas (TG/DTG/DTA)</i>	16
4.4. REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO	16
4.4.1. <i>Testes Catalíticos</i>	16
4.4.2. <i>Determinação do biodiesel por FTIR</i>	17
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
5.1. CATALISADOR DERIVADO DA GLICOSE	18
5.1.1. <i>Caracterização do catalisador derivado da glicose</i>	18
5.1.2. <i>Atividade catalítica do catalisador derivados da glicose</i>	23
5.2. CATALISADOR DERIVADO DAS CINZAS DE CASCA DE ARROZ	25
5.2.1. <i>Caracterização do catalisador derivado da casca de arroz</i>	25
5.2.2. <i>Atividade catalítica do catalisador derivado da casca de arroz</i>	28
5.3. CATALISADOR DERIVADO DA CASCA DE OVO	29
5.3.1. <i>Caracterização do catalisador derivado da casca de ovo</i>	29
5.3.2. <i>Atividade catalítica do catalisador derivado da casca de ovo</i>	32
6. CONCLUSÃO	32
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o consumo mundial de combustíveis fósseis tem aumentado em uma proporção muito maior que o ritmo de produção. Isso ocorre principalmente devido ao crescimento da economia mundial em anos recentes, alavancados principalmente por países como China, Índia e Estados Unidos [1]. Caso não haja novas políticas governamentais ou novas tecnologias de prospecção e distribuição, estima-se que a demanda mundial por energia cresça 60% até 2030. Aproximadamente 85% do aumento na demanda por energia estarão relacionados com alguma forma de combustível fóssil (carvão, petróleo e gás natural), sendo necessário um investimento de US\$ 16 trilhões para garantir e expandir o suprimento de energia [2]. Neste cenário, a busca por fontes alternativas de energia tem se intensificado, bem como os investimentos em pesquisas orientadas para o desenvolvimento de novas tecnologias para a substituição gradual dos combustíveis fósseis [3].

Em 1997 (5 anos após a Convenção Marco sobre Mudança Climática na ECO-92) foi assinado o Protocolo de Kyoto, um instrumento internacional concebido para lidar com o maior desafio ambiental da história: a redução do aquecimento global. O protocolo exige que os países industrializados signatários reduzam em 5,2% - em relação aos níveis de 1990 - suas emissões de gases de efeito estufa (GEE). Essas metas de redução deveriam ter sido cumpridas até 2012 [4].

Um dos pontos que o Protocolo de Kyoto estabelece é o MDL – Mecanismo de Desenvolvimento Limpo. A proposta do MDL consiste em que cada tonelada de CO₂ deixada de ser emitida ou retirada da atmosfera por um país em desenvolvimento poderá ser negociada no mercado mundial. As empresas nos países desenvolvidos que não conseguirem reduzir suas emissões poderão comprar Certificados de Emissões Reduzidas em países em desenvolvimento e usá-los para cumprir suas obrigações. O que incentiva ainda mais a utilização de produtos ditos como verdes ou ambientalmente amigáveis [3].

A biomassa é geralmente considerada uma fonte de energia estratégica para solução de problemas relacionados ao aquecimento global, pois o balanço de massa de CO₂ é nulo, *i.e.*, o CO₂ emitido para a atmosfera na queima de

combustíveis derivados de biomassa é absorvido durante o crescimento da biomassa [5,6].

O Brasil possui uma longa e significativa experiência no uso de biomassa como fonte de energia - especialmente com o desenvolvimento da tecnologia gerada no Pro-Álcool (1975) e durante a implementação do Pró-Óleo (1980). Com isso, o país adquiriu informações tecnológicas e operacionais sobre o uso de biomassa em grande escala.

Dentre as fontes de biomassa prontamente disponíveis encontram-se os óleos vegetais, um insumo abundante e interessante do ponto de vista energético. O biodiesel é definido pela ASTM (Sociedade Americana para Testes e Materiais) como um combustível composto de ésteres de cadeias longas de ácidos graxos derivados de óleos vegetais ou gordura animal de acordo com as normas da ASTM D 6751 [7,8]. O biodiesel apresenta diversas vantagens quando comparado ao diesel derivado de petróleo: é derivado de fontes renováveis; biodegradável; não-tóxico; apresenta baixa emissão de poluentes; alto ponto de fulgor; excelente lubrificação e pode ser usado puro ou misturado ao diesel derivado do petróleo [7,8,9].

Com uma estrutura atuante do Estado em políticas energéticas, o Ministério da Ciência e Tecnologia instituiu em 2002 o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel, o PROBIODIESEL. O objetivo deste programa foi fomentar o desenvolvimento científico e tecnológico da cadeia produtiva de biodiesel utilizando como matéria-prima óleos vegetais e álcool etílico. Em julho de 2003, o Ministério de Minas e Energia, MME, lançou o Programa Combustível Verde – Biodiesel, tendo sido estabelecida uma meta de produção de 1,5 milhão de toneladas de biodiesel, destinado ao mercado interno e a exportação. A lei No. 11.097 de 13 de janeiro de 2005 introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e estabeleceu, de forma sucessiva, um valor mínimo obrigatório de 5% (v/v) na adição de biodiesel ao óleo diesel até o ano de 2013 em qualquer parte do território nacional. Essas políticas visaram a diversificação da matriz de combustíveis e a diminuição da importação de diesel de petróleo [10].

Atualmente, os biocombustíveis são responsáveis pelo abastecimento de 3% do total de combustíveis do transporte mundial e a previsão é de que este percentual chegue a 8% em 2035 [11].

O uso do biodiesel em substituição ao combustível fóssil traz grandes benefícios para o meio ambiente. Um dos benefícios é a menor emissão de gases poluentes, tais como: monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) de alto potencial carcinogênico, materiais particulados (MP), óxidos de enxofre (SO_x) e dióxido de carbono (CO₂) [12].

O custo da produção de biodiesel ainda não é competitivo com o diesel derivado do petróleo, devido principalmente ao custo da matéria-prima e do seu processamento. O processo de produção de biodiesel via transesterificação é realizado majoritariamente na presença de catalisadores básicos homogêneos, tais como hidróxidos de sódio e potássio. A produção de biodiesel via reação homogênea necessita de etapas de lavagem e neutralização para eliminar os subprodutos da reação (glicerina e sabão) e restos de catalisador, respectivamente [13,14].

Neste contexto, diferentes grupos de pesquisa em todo o mundo vêm propondo o uso da catalise heterogênea. O uso de catalisadores heterogêneos pode reduzir potencialmente os custos da produção de biodiesel, tornando-o competitivo em relação ao diesel fóssil, já que simplificaria o tratamento dos produtos da reação. Dentre as principais vantagens do processo via catalise heterogênea em relação à homogênea, pode-se destacar a reutilização do catalisador, além da possível utilização de matérias primas de menor qualidade. Em contraste, sabe-se que os processos de transesterificação via catalise heterogênea necessitam de condições reacionais mais severas, como altas temperaturas, para que a reação seja realizada em um tempo que seja competitivo com o processo homogêneo [15].

A fim de tornar o processo de produção de biodiesel mais barato, tem-se utilizado matérias-primas de descarte, como gordura animal, óleos vegetais não alimentícios, borra ácida e óleos vegetais usados. O óleo de descarte apresenta elevados índices de ácidos graxos livres, AGLs, o que inviabiliza o uso de catalisadores homogêneos básicos. A literatura moderna tem reportado diversos catalisadores heterogêneos que se mostraram ativos e eficazes para ambas as reações de transesterificação e esterificação [16,17,18].

Neste trabalho são apresentados catalisadores heterogêneos ácidos e básicos, os quais foram sintetizados em laboratório e aplicados em reações de

obtenção de biodiesel. Os catalisadores em questão são derivados de compostos orgânicos naturais ou compostos residuais, sendo eles: a glicose, como composto orgânico natural e as cinzas de casca de arroz e casca de ovo como compostos residuais.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi sintetizar catalisadores derivados de compostos naturais e residuais para verificar suas respectivas eficiências nas reações de transesterificação de triacilglicerídeos e esterificação de ácidos graxos livres. Foram preparados três catalisadores diferentes, sendo dois ácidos, derivados da glicose e das cinzas de casca de arroz, e um básico, derivado da casca de ovo vermelho.

O composto natural usado foi a glicose, que ao passar por um processo de pirólise controlada seguido de sulfonação, apresentou lâminas de anéis aromáticos ligados a sítios ácidos de Brønsted, caracterizando assim o material como um catalisador heterogêneo ácido.

As cinzas de casca de arroz, material residual, já apresentam anéis aromáticos em sua composição, e assim como para a glicose, as cinzas foram submetidas ao processo de sulfonação aromática para geração de sítios ácidos de Brønsted.

A casca de ovo, também um material residual, foi submetida à calcinação para transformação de seu principal componente, o carbonato de cálcio, CaCO_3 , em óxido de cálcio, CaO . O material assim obtido foi ativado através da adição de um promotor, o fluoreto de potássio, KF , caracterizando o material como um catalisador heterogêneo básico.

Os catalisadores obtidos foram caracterizados por medidas de infravermelho (FTIR), análise elementar (CHN e FRX/EDX), análises térmicas (TG/DTG/DTA) e difração de raios X (DRX). O estudo da atividade catalítica dos materiais foi realizado através das reações de transesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oleico, ambas por rota etílica.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. BIODIESEL

Biodiesel é o nome dado a ésteres de alquila de ácidos graxos [13] desde que atendam a certos parâmetros de qualidade. Além de serem derivados de fontes biológicas, como plantas e animais, esses ésteres atuam como um combustível substituto ao diesel de petróleo que, devido a suas propriedades e desempenho similares, não exigem modificações nos motores.

3.1.1. Matérias-primas

Apesar da maior parte do biodiesel produzido mundialmente ser proveniente do óleo de soja, pode-se obter este produto a partir de praticamente qualquer óleo vegetal ou ainda de gordura animal.

No Brasil, os óleos vegetais mais comumente usados são os óleos de soja, milho, mamona, girassol, amendoim, algodão, palma, entre outros. Os óleos conhecidos como essenciais, constituem uma família de óleos vegetais que não pode ser utilizada na produção de biodiesel, devido a sua constituição, uma mistura volátil. Porém, alguns óleos essenciais podem ser utilizados *in natura*, na forma de mistura com óleo diesel mineral ou biodiesel. Pode-se citar como exemplo, os óleos de andiroba e da casca de laranja, entre outros [19].

Outra matéria-prima de grande interesse são os óleos e gorduras residuais e de animais. A matéria-prima residual pode ser obtida de diversas formas, por exemplo, óleos de fritura têm origem em indústrias de produção de alimentos, restaurantes comerciais e institucionais. Já as substâncias derivadas de animais possuem estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais, *i.e.*, triacilglicerídeos de ácidos graxos. Havendo somente pequenas diferenças entre os ácidos graxos predominantes em óleos e gorduras [19].

3.1.2. Modo de obtenção

Sua obtenção pode ocorrer de diversas formas, sendo as mais utilizadas: a reação de transesterificação de triacilglicerídeos e a reação de esterificação de AGLs [20].

O processo de transesterificação é preferível à esterificação devido a maior disponibilidade de matérias-primas naturais ricas em triacilglicerídeos, mas o processo de esterificação tem sua importância por ser um processo alternativo,

pois possibilita a utilização de matérias ricas em ácidos graxos livres, como resíduos e subprodutos de processamentos industriais (óleos brutos, borras ácidas, óleos usados em frituras e sebo bovino) [21].

3.1.2.1. *Reação de esterificação*

Processos de esterificação de ácidos graxos assumem grande importância para a produção de biodiesel ao serem consideradas rotas tecnológicas baseadas em matérias-primas de alta acidez [22].

Na reação de esterificação, os AGLs reagem com um álcool e, na presença de um catalisador, forma-se éster (biodiesel) e água [23,24]. A Figura 1 apresenta um esquema da reação de esterificação, onde um mol de ácido graxo e um mol de álcool formam um mol de biodiesel e um mol de água:

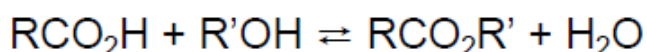


Figura 1 – Reação de esterificação de ácidos graxos [13].

A reação é reversível, cuja cinética é regida pelo princípio de Le Chatelier [25]. Assim o progresso da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos, por meio da otimização de todas as variáveis, como temperatura, concentração do catalisador, quantidade de reagentes, etc.

As reações de esterificação possuem uma vantagem quanto às características da matéria prima, que pode ser de qualidade inferior, ou seja, possuir uma grande quantidade de AGLs, o que permite utilizar matérias primas residuais e de menor valor agregado.

3.1.2.2. *Reação de transesterificação*

Na reação de transesterificação, o triacilglicerídeo (TGA), presente em óleos vegetais ou gordura animal, reage com um álcool e, na presença de um catalisador, formar ésteres (biodiesel) e glicerol. Na Figura 2 é apresentado o esquema da reação de transesterificação via rota etílica entre uma molécula de triacilglicerídeo e 3 de etanol, formando 3 moléculas de biodiesel e uma molécula de glicerol.

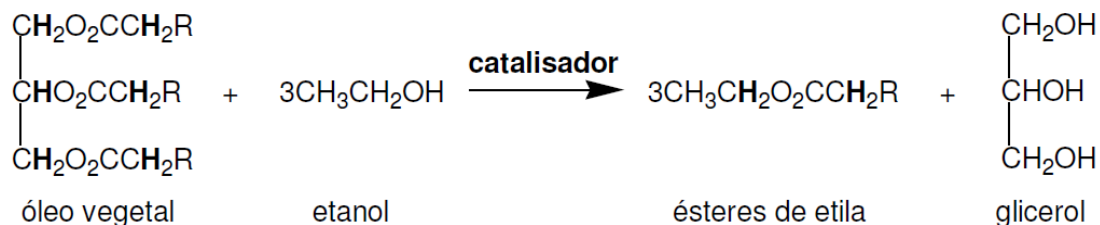


Figura 2 – Reação de transesterificação dos triacilglicerídeos por rota etílica [26].

Por ser uma reação reversível, utiliza-se álcool em excesso para deslocar o equilíbrio e obter o máximo de éster. Após a transesterificação, tem-se no meio reacional uma mistura de ésteres, glicerol, álcool e catalisador. Além disso, em caso de conversões abaixo de 100%, moléculas de tri-, di- e monoglicerídeos podem estar presentes na mistura [13].

Os ácidos graxos livres e o teor de umidade são parâmetros imprescindíveis na determinação da viabilidade do processo de transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel, visto que os principais catalisadores utilizados são materiais homogêneos básicos. Neste caso, para que a reação de transesterificação ocorra é necessário que a presença de AGLs seja baixa [27]. Quanto maior for a acidez do óleo vegetal utilizado na reação, menor será a conversão esperada. Além da baixa presença de AGLs, o substrato deve ser anidro [28].

3.2. CATALISADORES

Catalisadores tornaram-se componentes importantes nos processos de obtenção de biodiesel, pois aceleram a reação que demandaria mais tempo e acabaria tornando-se inviável economicamente.

Diversos estudos vêm sendo realizados sobre os catalisadores heterogêneos, pois podem ser reutilizados, são mais fáceis de separar por estarem em uma fase diferente do meio reacional, e podem apresentar taxas de conversão próximas aos dos catalisadores homogêneos (tecnologia vigente nas indústrias).

3.2.1. Catalisadores homogêneos

A catálise homogênea é aquela que ocorre quando reagentes e catalisador se encontram na mesma fase do sistema reacional. Do ponto de vista industrial, a catálise homogênea apresenta maior economia de energia, devido ao menor tempo de reação. A catálise homogênea utilizada para produção de biodiesel pode ser caracterizada como ácida ou básica [10].

O emprego da catalise básica é preferível em processos industriais, pois o rendimento da transesterificação é elevado, mesmo a temperatura ambiente. Além disso, a reação é rápida, quando comparada com a catálise homogênea ácida e os catalisadores alcalinos são mais facilmente manipuláveis e menos corrosivos do que os catalisadores ácidos [29].

Quando catalisadores alcalinos homogêneos, como, hidróxido de sódio, NaOH, hidróxido de potássio, KOH, carbonato de sódio, Na_2CO_3 , e metóxido de sódio, CH_3ONa , são utilizados na reação de transesterificação, a concentração de ácidos graxos livres (AGLs) e água na matéria-prima deve ser menor que 0,5% m/m e 0,06% m/m, respectivamente [30]. Quando grandes quantidades de AGLs estão presentes ocorre a reação de saponificação e o catalisador é desativado [31].

A catálise homogênea ácida é indicada quando a matéria-prima apresenta acidez elevada, ou seja, quando o óleo tem teor de ácido graxo livre mais elevado e maior conteúdo de água [32]. Dentre os catalisadores homogêneos ácidos utilizados estão o ácido sulfúrico, H_2SO_4 , o ácido fosfórico, H_3PO_4 , o ácido tricloroacético, $\text{Cl}_3\text{C-COOH}$, e o ácido metil-sulfônico, $\text{H}_3\text{C-SO}_3\text{H}$ [33]. Estes apresentam excelentes rendimentos reacionais, mas estão associados a problemas de corrosão de equipamentos, além de dificultarem a separação dos produtos e, no caso da transesterificação, necessitarem de uma elevada razão molar álcool:substrato [34].

Na produção de biodiesel, a transesterificação promovida por catálise homogênea é a mais difundida, uma vez que as reações ocorrem em condições mais amenas de temperatura, apresentam alto rendimento, ocorrem em tempo reacional menor e possuem uma boa seletividade. No entanto, a produção de biodiesel via catálise homogênea apresenta como inconveniente o fato de requerer etapas adicionais de purificação do biodiesel e pelo fato dos catalisadores não serem reutilizáveis [35].

3.2.2. Catalisadores heterogêneos

A catálise heterogênea ocorre quando o catalisador se encontra em uma fase distinta do meio reacional e é também conhecida como catálise de contato porque as reações químicas ocorrem na superfície do catalisador. Geralmente é um sólido não solúvel em gás ou líquido.

Os catalisadores heterogêneos apresentam várias vantagens, tais como: utilizam reatores mais simples, apresentam maior resistência mecânica, permitem

uma separação mais simples, minimizando etapas de purificação, apresentam maior estabilidade e fácil regeneração. Estas características tornaram os catalisadores heterogêneos imprescindíveis para a indústria moderna, sendo utilizados em importantes processos petroquímicos, como a produção de gasolina [36].

A principal limitação encontrada nos catalisadores heterogêneos é que estes não se apresentam tão ativos quanto os homogêneos e, em geral, necessitam de condições experimentais mais severas ou tempos de reação maiores para alcançar valores de conversão similares aos obtidos no processo homogêneo [37].

Para a produção de biodiesel, as reações com catalisadores heterogêneos se processam a uma velocidade relativamente baixa, tendo em vista os problemas associados ao fato da mistura reacional ser constituída por três fases (óleo/álcool/catalisador). Contudo, a catálise heterogênea apresenta potencial para promover métodos de síntese mais sustentáveis e com redução nos custos de produção [38]. Por exemplo, o processo de separação do catalisador pode se feito por decantação, centrifugação ou filtração, seguida da evaporação do álcool que não reagiu, obtendo-se ésteres com baixo grau de impurezas [39].

De forma geral, os catalisadores podem ser utilizados puros ou suportados sobre uma matriz de alta área superficial. Num catalisador puro, toda a sua massa é constituída por centros ativos. Já os catalisadores suportados consistem de uma ou mais fases ativas e uma fase inerte ao processo catalítico, que pode ser um material quimicamente e termicamente estável, como a alumina [40].

Os catalisadores reportados na literatura para a síntese de biodiesel podem ser divididos em básicos e ácidos. Enquanto os catalisadores heterogêneos básicos se mostram mais indicados para reações de transesterificação, os catalisadores heterogêneos ácidos são indicados tanto para transesterificação quanto para esterificação. Em geral, a ação catalítica destes materiais se deve a sítios ácidos de Brønsted ou a sítios ácidos ou básicos de Lewis [41].

Várias classes de compostos químicos têm sido propostas como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel e, entre estes, destaca-se a síntese de catalisadores derivados de compostos orgânicos naturais ou residuais.

3.3. CATALISADORES DERIVADOS DE COMPOSTOS NATURAIS OU RESIDUAIS

Dentre os catalisadores heterogêneos reportados na literatura, destacam-se os derivados de materiais naturais ou residuais, que além de apresentarem as

vantagens intrínsecas relacionadas à catálise heterogênea, diminuem os custos de produção do biodiesel.

3.3.1. Compostos Naturais

3.3.1.1. Glicose

O composto natural utilizado neste trabalho é a glicose, um monossacarídeo formado por átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio, cuja fórmula é $C_6H_{12}O_6$. À temperatura ambiente, a glicose se encontra na forma de cristais sólidos. A glicose, após pirólise incompleta apresenta a formação de lâminas de HPA's. Toda e colaboradores [42] mostraram que a sulfonação da glicose pirolisada leva à formação de sítios ácidos na superfície das espécies aromáticas.

Esses sítios ácidos de Brønsted, obtidos a partir de um processo de sulfonação com ácido sulfúrico, gera grupos $-SO_3H$ ligados aos anéis aromáticos. A Figura 3 ilustra a reação da sulfonação e obtenção de um catalisador heterogêneo ácido.

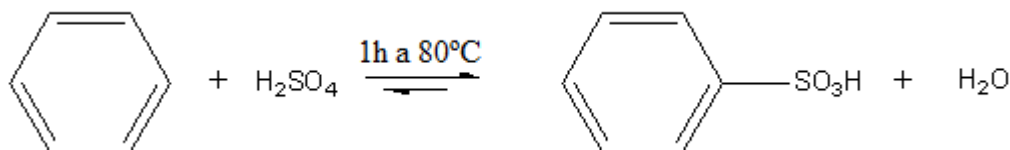


Figura 3 – Sulfonação aromática

No entanto, o trabalho de Toda e colaboradores [42] não realizou um estudo sistemático dos parâmetros envolvidos na pirólise (temperatura e tempo) e etapas de sulfonação (temperatura, tempo e lavagem), além de limitar a aplicação do catalisador a apenas reações de esterificação. A Figura 4 mostra o processo de formação de sítios ácidos de Brønsted após a sulfonação de espécies aromáticas.

Entretanto esses catalisadores podem apresentar redução de atividade ao longo de ciclos catalíticos, devido à lixiviação de grupos $-SO_3H$, a atividade catalítica pode ser recuperada através de um novo processo de sulfonação [43].

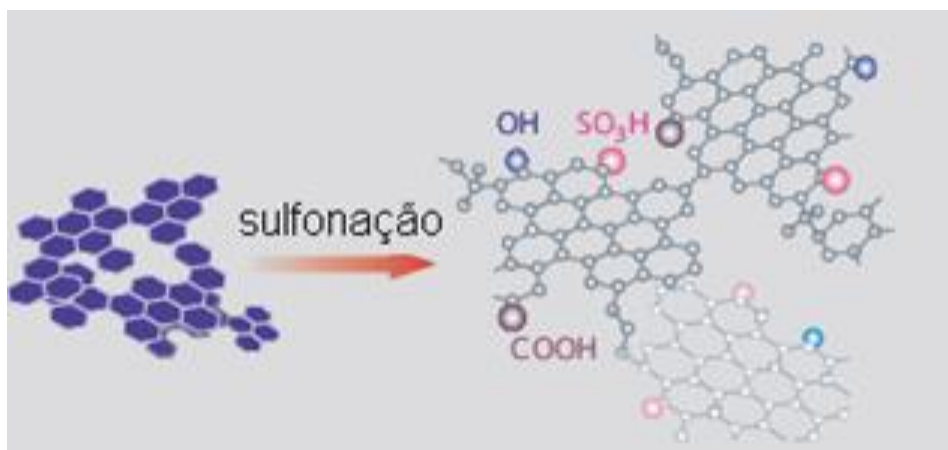


Figura 4 – Formação de sítios ácidos de Brønsted após sulfonação de espécies aromáticas [42].

3.3.2. Compostos residuais

3.3.2.1. Cinzas de casca de arroz

O arroz é um dos cereais mais consumidos do mundo, sua casca é não alimentícia e corresponde a 20% da massa do arroz, fazendo com que represente um volume residual muito grande após a colheita da gramínea. Por não apresentar valor comercial, a casca de arroz tornou-se um problema ambiental visto que essa matéria prima de descarte acumulava-se nas lavouras ou ia parar no fundo de rios.

A queima da casca de arroz é uma solução atraente para o destino dessa biomassa, pois suas cinzas correspondem a 18% da massa de casca de arroz e podem ser usadas como fonte de sílica para indústrias de tecnologia e na síntese de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel [44].

A casca de arroz apresenta formação de espécies aromáticas após a carbonização incompleta. Desse modo, para se obter grupos ácidos de Brønsted faz-se o processo de sulfonação como para o catalisador derivado da glicose.

3.3.2.2. Casca de ovo

A produção mundial de ovos atualmente é de 59,2 milhões de toneladas, como a casca de ovo representa 10% do peso do ovo, esse resíduo gerado corresponde a cerca de 5,92 milhões de toneladas por ano [45].

Basicamente, as cascas de ovos de processos industriais são destinadas à agricultura, com a finalidade de corrigir o pH em solos ácidos. É um resíduo

pouco valorizado, mas que representa potencial valor econômico. Aspectos ambientais também devem ser considerados na valorização das cascas de ovo, pois diminuem o problema de poluição [46,47].

A casca é um composto biocerâmico, cuja função é proteger o conteúdo do ovo e garantir o cálcio necessário à formação do esqueleto da ave. A casca do ovo é composta por várias camadas porosas, sendo permeável à água e aos gases [47]. Sua camada calcária é composta por uma rede de fibras proteicas, entre as quais se inserem cristais de carbonato de cálcio (96% do peso da casca), carbonato de magnésio (1%) e fosfato de cálcio (1%) [47]. O carbonato de cálcio, maior constituinte da casca, ocorre naturalmente na forma de calcita (cristais hexagonais), apresentando baixa solubilidade em água (13 mg L^{-1} , à $18 \text{ }^\circ\text{C}$) [46,47].

A casca de ovo, um resíduo de baixo valor agregado, possui grande potencial como catalisador por conter grandes quantidades de carbonato de cálcio que após o processo de calcinação (decomposição química por meio de altas temperaturas) pode ser transformado em óxido de cálcio. O óxido de cálcio por sua característica básica já vem sendo utilizado como um catalisador heterogêneo básico na produção de biodiesel.

4. EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS

Óleo de soja comercial (SoyaTM), ácido oléico (Vetec), óleo usado coletado pelo projeto Biogama na comunidade do Gama-DF, glicose (Vetec), H₂SO₄ (Vetec, 95-97%) e NaHCO₃ (JT Baker, 99,9%) foram usados como fornecidos. Etanol (Vetec, 98%) foi tratado com peneira molecular 3A (Aldrich) 24 h antes dos experimentos e o MgSO₄·7H₂O (Vetec, 98%) foi seco a 300 °C/4 h.

4.2. SÍNTESE DOS CATALISADORES

4.2.1. Glicose

A glicose foi introduzida em um forno tubular (Modelo F21135, Thermolyne) com fluxo contínuo de N₂ anidro (~100 mL min⁻¹) a temperaturas (200 a 400 °C) e tempos (30 e 60 min) variáveis. Após definição dos melhores materiais resultantes da pirólise, foi feita a sulfonação com H₂SO₄ por uma 1 h a 80°C em um reator de batelada de aço inoxidável contendo paredes de teflon, como mostrado na Figura 5. Foram feitas dois tipos de lavagem, a primeira com solução 10% m/m de bicarbonato de sódio e água destilada e a segunda com etanol anidro, ambas foram feitas até que o líquido de lavagem apresentasse pH neutro. O objetivo das metodologias de lavagem foi verificar a atividade catalítica do material para diferentes tipos de lavagem.



Figura 5 – Reator artesanal do Laboratório de Catálise/IQ-UnB. À esquerda tem-se a cápsula de teflon junto ao reator de aço inoxidável. À direita tem-se o equipamento de agitação e aquecimento.

4.2.2. Cinzas de casca de arroz

As cinzas de casca de arroz foram sulfonadas com H_2SO_4 por uma 1 h a 80 °C no mesmo reator de batelada de aço inoxidável, Figura 5, usado para a sulfonação da glicose pirolisada. O procedimento usado de purificação do material sulfonado foi o mesmo para o catalisador derivado da glicose.

4.2.3. Casca de ovo

Cascas de ovos vermelhos foram escolhidas para a síntese do catalisador. Inicialmente, foi realizado um processo de lavagem com detergente, para retirar os resíduos de clara, de gemas e impurezas que se encontravam nas cascas. As cascas de ovos permaneceram em repouso em uma mistura de água e detergente líquido neutro por 24 horas. Em seguida, as cascas foram levadas com água destilada até estarem livres de detergente e secas a temperatura ambiente por uma semana.

As cascas de ovos secas foram maceradas com almofariz e pistilo e depois separadas em três faixas de granulometrias usando peneiras de aço inoxidável, sendo elas: menores que 150 micrometros (fino), entre 150 e 350 micrometros (intermediário) e acima de 350 micrometros.

O pó fino e o pó intermediário obtido das cascas de ovos vermelhas maceradas foram escolhidos para as etapas de caracterização e reação. Os materiais foram analisados por FTIR e análises térmicas. Para a aplicação como catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja, os materiais foram calcinados a 800 °C em mufla por 30 min. As cascas de ovos calcinadas foram armazenadas em frascos fechados em um dessecador, para pesquisas posteriores.

Parte do material intermediário calcinado foi cuidadosamente misturado com fluoreto de potássio, KF, durante 15 min com o auxílio de almofariz e pistilo. Foram misturados 2 g da casca de ovo intermediária calcinada com 2 g de KF, essa mistura foi ativada em mufla a 300 °C por 3 h, resultando no material 50%KF/CaO.

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1. Análise elementar por CHN e FRX/EDX

Análises de carbono e hidrogênio foram realizadas em um equipamento de análise elementar da Perkin Elmer, modelo 2400 Series II CHN. Os dados de fluorescência de raios X (FRX/EDX) foram obtidos utilizando um espectrômetro

da Shimadzu, modelo EDX-720, sob vácuo (45 Pa) e fonte de raios X de ródio a 15 (Na-Sc) e 50 (Ti-U) kV.

4.3.2. Medidas de infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro da Thermo Scientific (modelo Nicolet 6500) equipado com um detector DTGS, usando pastilhas de KBr (Merck, 99,5%) na proporção 1:120 mg (material:KBr). Os espectros foram adquiridos a 4 cm^{-1} de resolução e acúmulo de 128 varreduras.

4.3.3. Análises térmicas (TG/DTG/DTA)

Curvas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas em um analisador térmico da TA Instruments (modelo 2960 Simultaneous DSC-TGA) utilizando N_2 (99,999%) ou ar sintético (99,999%) como gás de purga a 100 mL min^{-1} . As análises foram obtidas da temperatura ambiente até $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

4.4. REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO

4.4.1. Testes Catalíticos

A atividade catalítica dos materiais foi testada nas reações de transesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oleico com etanol. Foram feitas também reações de transesterificação do óleo usado utilizando os catalisadores derivados da glicose. As reações foram realizadas em microrreatores de batelada construídos no laboratório [48] utilizando 1 g da matéria prima e a quantidade necessária de etanol anidro para reações com razão molar igual a 1:6 (matéria prima:álcool). A quantidade de catalisador equivalente a 10% m/m em relação à matéria prima foi utilizada. O sistema reacional foi mantido sob agitação constante a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Após a reação, cada amostra foi resfriada a temperatura ambiente, centrifugada para remover o catalisador e purificada para subsequente análise por FTIR. A Figura 6 mostra um exemplo da separação da glicerina do biodiesel.



Figura 6 – Separação da glicerina (fase aquosa) do biodiesel (fase orgânica).

4.4.2. Determinação do biodiesel por FTIR

O biodiesel obtido nas reações foi analisado por FTIR utilizando-se um método de caracterização multivariado PLS-1 (OPUS-NT Quant software da Bruker) com validação cruzada [49].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CATALISADOR DERIVADO DA GLICOSE

5.1.1. Caracterização do catalisador derivado da glicose

A primeira etapa da elaboração do catalisador derivado da glicose envolveu o estudo da temperatura e do tempo ideal para a pirólise, numa faixa de 200 a 400 °C e de 30 a 60 min.

Na Figura 7 é mostrado o espectro do infravermelho da glicose. As bandas identificadas são: $\nu_{(\text{OH})}$ em 3397 e 3318 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{CH})_{\text{as}}}$ em 2942 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{CH})_{\text{s}}}$ em 2912 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{CH}_2)}$, $\delta_{(\text{OCH})}$, $\delta_{(\text{CCH})}$ e $\delta_{(\text{OCH})}$ de 1459 a 1339 cm^{-1} ; $\delta_{(\text{CH})}$, $\delta_{(\text{OH})}$, $\nu_{(\text{CO})}$, $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$, $\nu_{(\text{CCH})}$, $\nu_{(\text{CH})}$, $\nu_{(\text{CCO})}$ e $\nu_{(\text{CCH})}$ de 1339 a 619 cm^{-1} . A ausência de uma banda entre 1700-1730 cm^{-1} , relacionada à $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$, indica que a D-glicose utilizada neste trabalho não está na forma aberta. De fato, a banda em 1146 cm^{-1} é característica de açúcares na forma cíclica, chamados de piranose (anel de 6 membros) e furanose (anel de 5 membros). No estado sólido, apenas os anéis de 6 membros são observados e são designados α - e β -D-glucopiranosose.

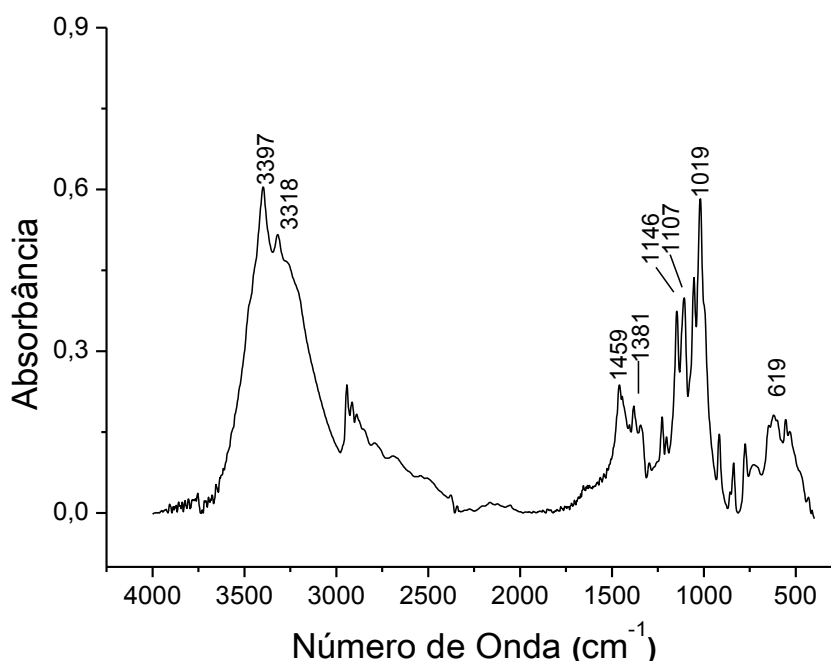


Figura 7 - Espectro de FTIR da glicose.

As temperaturas de trabalho eleitas foram 200 e 300 °C, ambas a 30 min, pois nessas condições observaram-se as bandas relacionadas à formação de aromáticos, característica essencial para a preparação dos catalisadores.

Abaixo, na Figura 8 é mostrado, como exemplo, o espectro de FTIR da glicose pirolisada a 300 °C. As bandas identificadas como características são: $\nu_{(\text{OH})}$ em 3427 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{CH})}$ de 2950 a 2750 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ e $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ entre 1800 e 1500 cm^{-1} e estiramentos no plano dos anéis $\nu_{(\text{CH})}$, $\nu_{(\text{OH})}$, $\nu_{(\text{CO})}$ e $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ de 1403 a 472 cm^{-1} , além de bandas relacionadas ao esqueleto aromático.

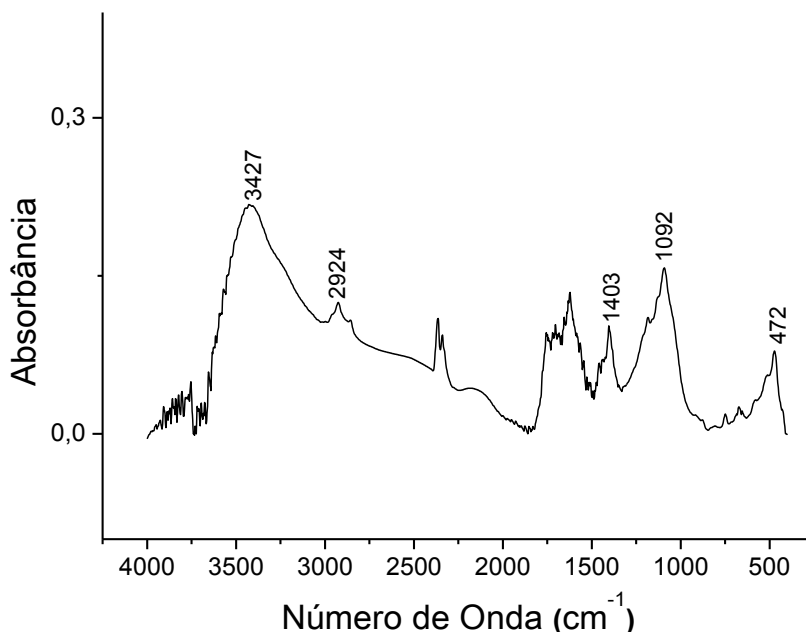


Figura 8 - Espectro de FTIR da glicose após pirólise a 300°C.

Após o estudo da temperatura e tempo de pirólise, foram realizadas as sulfonações das espécies aromáticas das amostras pirolisadas. A Figura 9 mostra a sobreposição dos espectros de FTIR das amostras pirolisadas a 200 e 300 °C, seguidas de sulfonação. Pode-se observar que para a amostra de 200 °C os estiramentos relacionados às vibrações $\nu_{(\text{CH})}$ de 2950 a 2750 cm^{-1} são mais intensas, mostrando que o material manteve maior fração carbônica. Observou-se também semelhança na formação da região do esqueleto aromático e estiramentos no plano dos anéis $\nu_{(\text{CH})}$, $\nu_{(\text{OH})}$, $\nu_{(\text{CO})}$ e $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ de 1403 a 472 cm^{-1} para as duas amostras, porém com menor intensidade para o material pirolisado a 300 °C. Além disso, foram evidenciadas bandas relacionadas a grupos $-\text{SO}_3^-$ em 1154, 1110, 655, 597 e 497 cm^{-1} , confirmando a sulfonação das amostras.

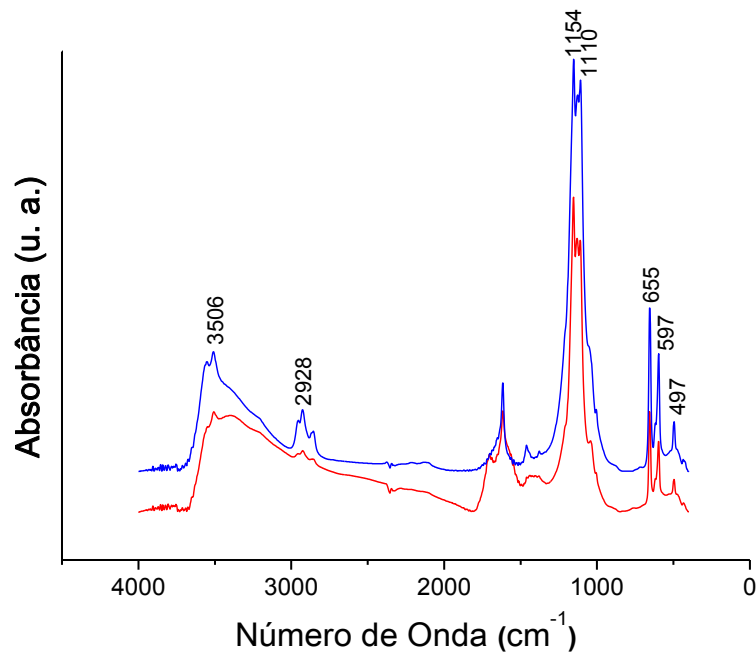


Figura 9 - Espectros de FTIR da glicose pirolisada a 200 °C (linha azul) e 300 °C (linha vermelha) seguido de sulfonação.

Além das análises dos espectros de FTIR, foram feitas também análises de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA). A Figura 10 mostra as curvas DTG/DTA da glicose: (i) a perda de massa em 218 °C, sinal endotérmico, está relacionado à evolução de moléculas internas de água da estrutura da glicose; (ii) as perdas de massa em 387 e 597 °C, sinais exotérmicos, estão relacionadas a combustão do material. O sinal DTA em 159 °C (endotérmico) não está associado com nenhuma perda de massa e está relacionado com a fusão do material. Os anéis α -D-glucopiranosose e β -D-glucopiranosose fundem a 146 °C e 150 °C, respectivamente. Após 800 °C a perda de massa é estabilizada.

A Figura 11 apresenta a curva de DTG e DTA para a amostra pirolisada a 200 °C e sulfonada. O comportamento é bastante distinto quando comparado a glicose. Primeiramente, pode-se observar grande perda em 66 °C e um pico endotérmico, referente a compostos voláteis oriundos do processo de pirólise e água fisicamente adsorvida. Em 218 °C há perda de água quimicamente adsorvida nos sítios ácidos do material. Em 463 e 771 °C há perdas relacionadas à combustão de matéria orgânica e liberação de compostos sulfurosos (processo exotérmico).

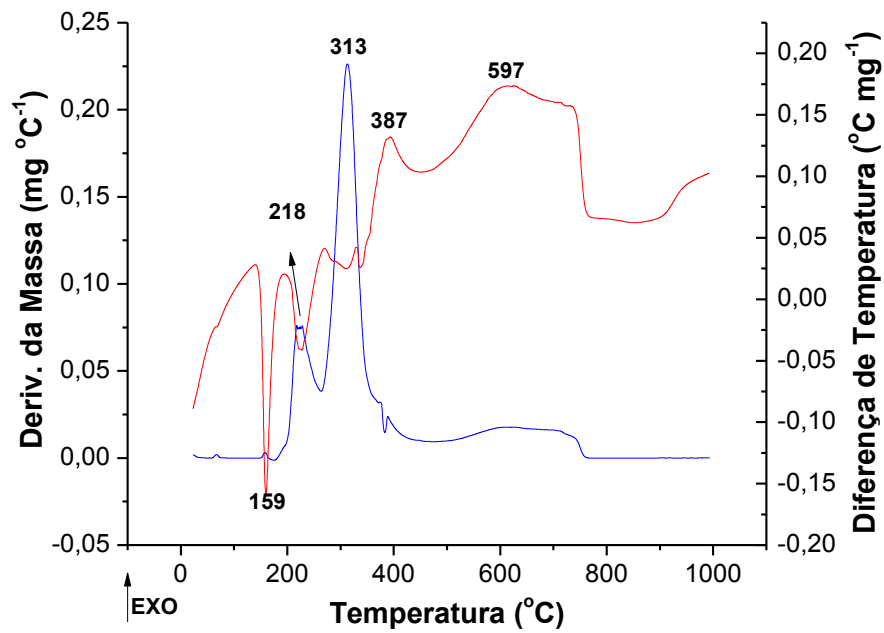


Figura 10 - Curvas DTG (linha azul) e DTA (linha vermelha) da glicose.

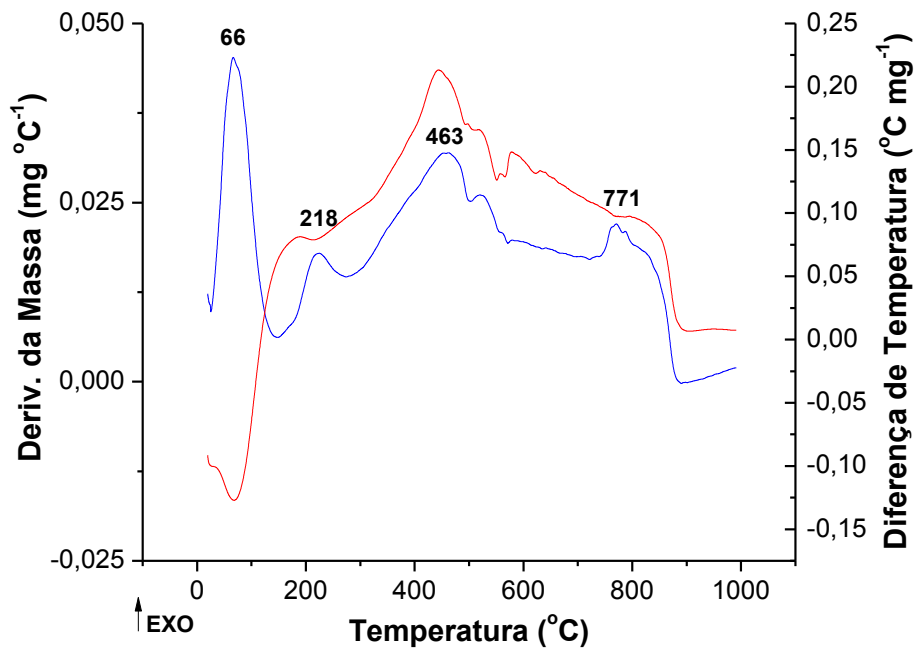


Figura 11 - Curva DTG (linha azul) e DTA (linha vermelha) da glicose pirolisada a 200 °C e sulfonada.

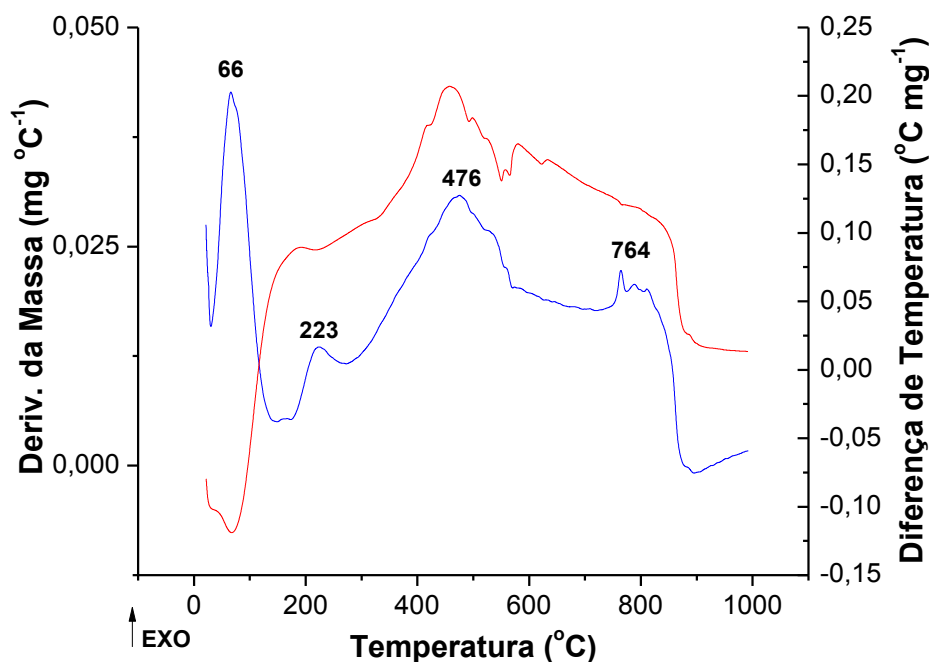


Figura 12 - Curva DTG (linha azul) e DTA (linha vermelha) da glicose após pirólise a 300 °C e sulfonação.

A Figura 12 apresenta a curva de DTG/DTA para a pirólise a 300 °C e sulfonada. O comportamento é similar ao composto sulfonado e pirolisado a 200 °C. Observa-se uma grande perda em 66 °C (pico endotérmico), referente a compostos voláteis oriundos do processo de pirólise. Em 223 °C, temperatura próxima a observada para o composto pirolisado e sulfonado a 200 °C, há perda de água quimicamente adsorvida nos sítios ácidos do material sulfonado. Em 463 e 771 °C há perdas relacionadas à combustão de matéria orgânica e liberação de compostos sulfurosos (processo exotérmico).

Além das análises por FTIR e DTG/DTA, a presença de enxofre nas amostras sulfonadas foi confirmada por análise elementar FRX/EDX, onde o sinal relativo ao enxofre foi identificado para ambas as amostras. A Tabela 1 mostra os resultados obtidos de análise elementar dos materiais obtidos após a etapa de sulfonação.

As diferenças observadas quanto aos teores de carbono e hidrogênio estão relacionadas às diferentes temperaturas de pirólise. A 300 °C, a quantidade de carbono é reduzida para praticamente a metade (23,50%) quando comparada a amostra pirolisada a 200 °C (51,20%). Com base nos resultados da Tabela 1 foi possível calcular o número de sítios ácidos (-SO₃H) presentes nas

amostras. A amostra pirolisada a 200 °C apresenta 8,65 mmol g⁻¹ de sítios ácidos, enquanto a amostra 300 °C apresenta 5,24 mmol g⁻¹.

Tabela 1 - Análise elementar por CHN e FRX/EDX das amostras preparadas.

Amostras	%C ^a	%H ^a	%S ^b	%O ^c
Glicose ^d	40,00	6,71	-	53,28
Glicose (200°C)	51,20	2,69	27,73	41,50
Glicose (300°C)	23,50	0,78	16,80	25,10

^aDeterminado por CHN. ^bDeterminado por FRX/EDX. ^cCalculado a partir dos dados de CHN e FRX/EDX. ^dOs valores de C, H e O para a glicose são todos teóricos.

5.1.2. Atividade catalítica do catalisador derivados da glicose

5.1.2.1. Catalisador lavado com solução 10% m/m bicarbonato de sódio e água destilada

Após o estudo dos materiais pirolisados e sulfonados foram feitas reações de esterificação do ácido oleico com etanol utilizando a glicose pirolisada e sulfonada. Os resultados mostraram que a amostra pirolisada a 200 °C e sulfonada apresentou conversão de 93,4%, enquanto a amostra pirolisada a 300 °C e sulfonada apresenta conversão de 95,0%. Esses resultados evidenciam a importância da sulfonação e a atividade do grupo ácido -SO₃H, sendo que as taxas de conversão em biodiesel dos materiais somente pirolisados não ultrapassou 40%. A Tabela 2 apresenta a atividade catalítica da glicose pirolisada e da glicose pirolisada e sulfonada nas reações de esterificação.

Tabela 2 - Conversão em biodiesel para reações de esterificação da glicose pirolisada e glicose pirolisada e sulfonada.

Esterificação (ácido oleico)	Conversão (%)	
	Catalisador Pirolisado	Catalisador Pirolisado e Sulfonado
Glicose (200°C)	38,9	93,4
Glicose (300°C)	13,5	95,0

Para as reações de transesterificação, foram feitas reações com óleo comercial e óleo usado (8,8% de acidez) com etanol. Na Tabela 3 são apresentadas as taxas de conversão em biodiesel para as reações de transesterificação. As reações foram feitas com catalisadores pirolisados, a 200 e 300 °C, seguidos de sulfonação.

Tabela 3 - Conversão em biodiesel para reações de transesterificação, por rota etílica, com óleo comercial e usado.

Catalisador	Conversão (%)	
	Transesterificação (óleo comercial)	Transesterificação (óleo usado)
Glicose (200°C)	84,5	68,8
Glicose (300°C)	84,3	71,9

Pode-se observar da Tabela 3, acima, que as taxas de conversão em biodiesel são menores quando se utiliza o óleo usado em decorrência da composição heterogênea do óleo, devido à presença de impurezas.

5.1.2.2. *Catalisador lavado com etanol anidro*

A fim de verificar a atividade catalítica do material com outra metodologia de lavagem, foram feitas reações com os catalisadores lavados com etanol.

A Tabela 4 apresenta a atividade catalítica da glicose pirolisada e sulfonada lavada com bicarbonato de sódio e água e lavadas com etanol.

Tabela 4 - Conversão em biodiesel para reações de esterificação, por rota etílica, do catalisador lavado com bicarbonato de sódio e água e etanol.

Catalisador	Conversão (%)	
	Esterificação (lavagem com NaHCO₃ e água)	Esterificação (lavagem com etanol anidro)
Glicose (200°C)	93,4	95,05
Glicose (300°C)	95,0	93,65

Porém não foram verificadas grandes diferenças de conversão em biodiesel em relação aos catalisadores lavados com bicarbonato de sódio e água, como ocorreu para o catalisador derivado das cinzas de casca de arroz, mostrado na Tabela 6.

5.2. CATALISADOR DERIVADO DAS CINZAS DE CASCA DE ARROZ

5.2.1. Caracterização do catalisador derivado da casca de arroz

O catalisador derivado da casca de arroz tem como material precursor as cinzas de casca de arroz, a qual representa a carbonização da gramínea.

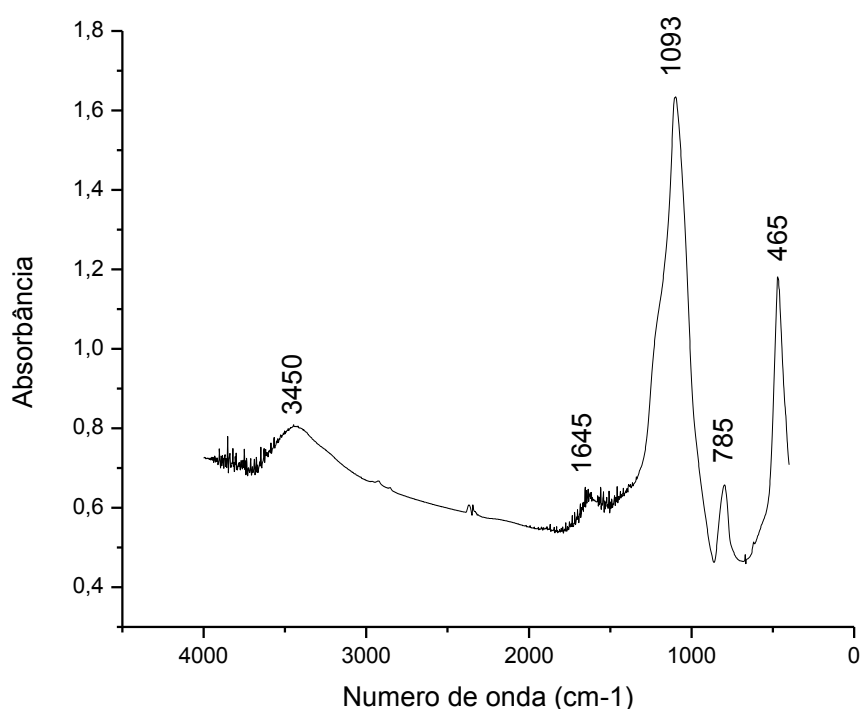


Figura 13 - Espectro de FTIR das cinzas de casca de arroz.

A fim de analisar o potencial das cinzas de casca de arroz foram feitas inicialmente análises por medidas do infravermelho (FTIR). Na Figura 13 é mostrado o espectro do infravermelho das cinzas de casca de arroz. As bandas identificadas são relativas as vibrações da molécula de água, em 3450 e 1645 cm⁻¹, dos grupos CH₂ e CH₃ de material orgânico presente nas cinzas de casca de arroz, entre 3000 e 2850 cm⁻¹, e da sílica, em 1039, 785 e 465 cm⁻¹.

Pode-se observar na Figura 13 a presença de bandas de espécies orgânicas. Dentre elas a formação de aromáticos é esperada devido às condições de carbonização utilizadas na obtenção das cinzas de casca de arroz.

A Figura 14 mostra o espectro do infravermelho das cinzas de casca de arroz após a sulfonação. No entanto, a forte banda de absorção da sílica em 1092 cm^{-1} se sobrepõe às bandas mais intensas relativas ao grupo $-\text{SO}_3^-$.

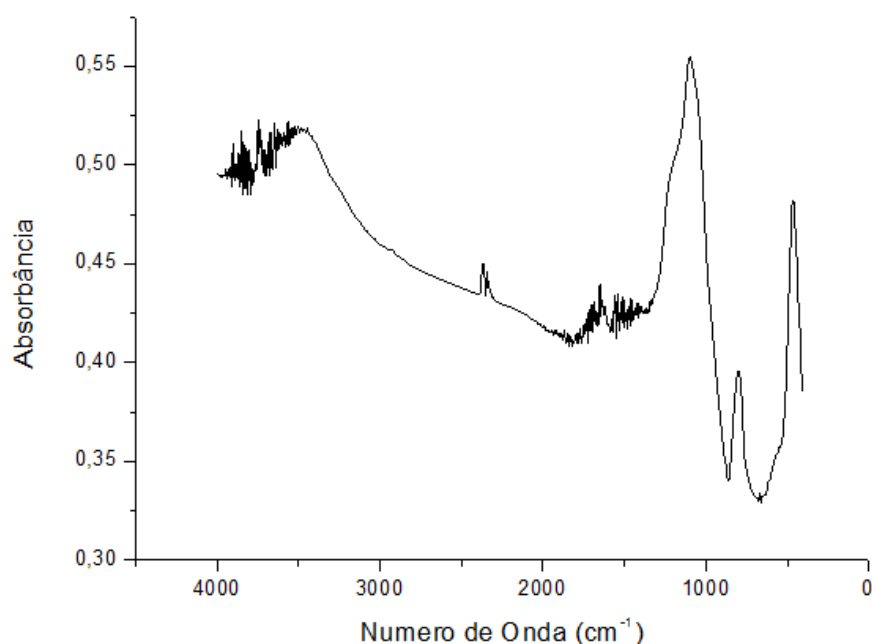


Figura 14 - Espectro de FTIR das cinzas de casca de arroz sulfonadas.

Foram feitas também análises térmicas como termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) para verificar a decomposição das cinzas de casca de arroz e das cinzas de casca de arroz sulfonadas.

A Figura 15 apresenta as curvas TG/DTG/DTA das cinzas de casca de arroz. Segundo os gráficos de DTA, observa-se que o pico abaixo de 100 °C é endotérmico e está relacionado à desidratação do material. Já os picos em 318 e 420 °C são exotérmicos e estão relacionados à decomposição de material orgânico. O sinal acima de 600 °C pode estar relacionado a uma mudança de fase do material de silício, pois não há perda de massa associada a esse sinal no DTG. Após 545 °C a perda de massa é estabilizada.

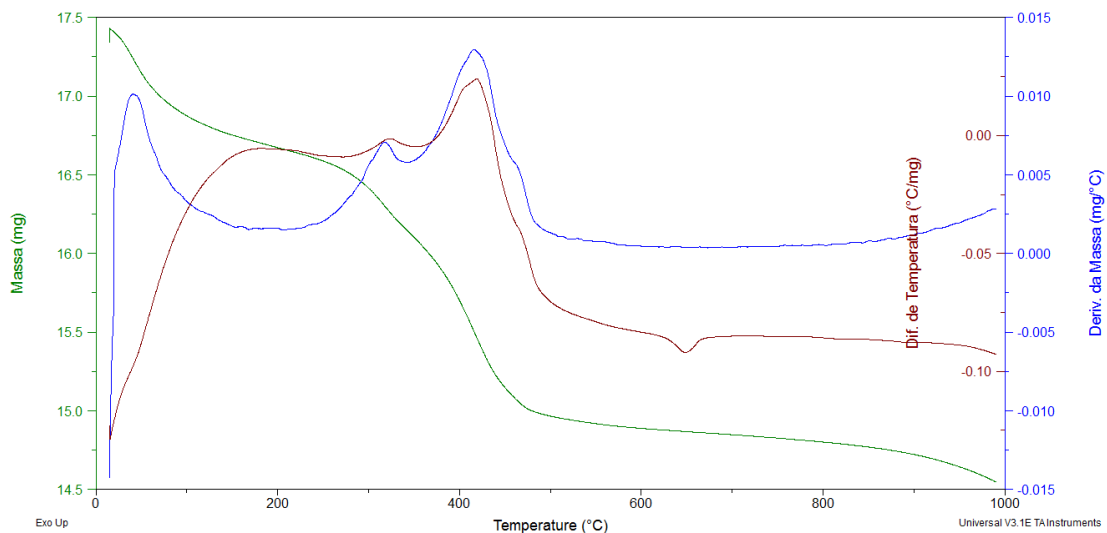


Figura 15 - Curvas DTG (linha azul), DTA (linha vermelha) e TG (linha verde) das cinzas de casca de arroz.

A Figura 16 apresenta a curva de TG/DTG/DTA para a cinza de casca de arroz sulfonada. O processo de decomposição do material sulfonado difere da decomposição do material pirolisado (Figura 15). Segundo o gráfico DTG, linha azul, a massa da amostra se mantém quase constante até a temperatura de 400 °C. Em seguida se inicia o processo de decomposição da matéria orgânica sulfonada, com evolução de CO_2 , H_2O e SO_3 . Esse processo se inicia numa temperatura superior a encontrada para o material de partida. Além disso, a finalização deste processo também termina em temperaturas superiores, indicando uma maior estabilização após sulfonação.

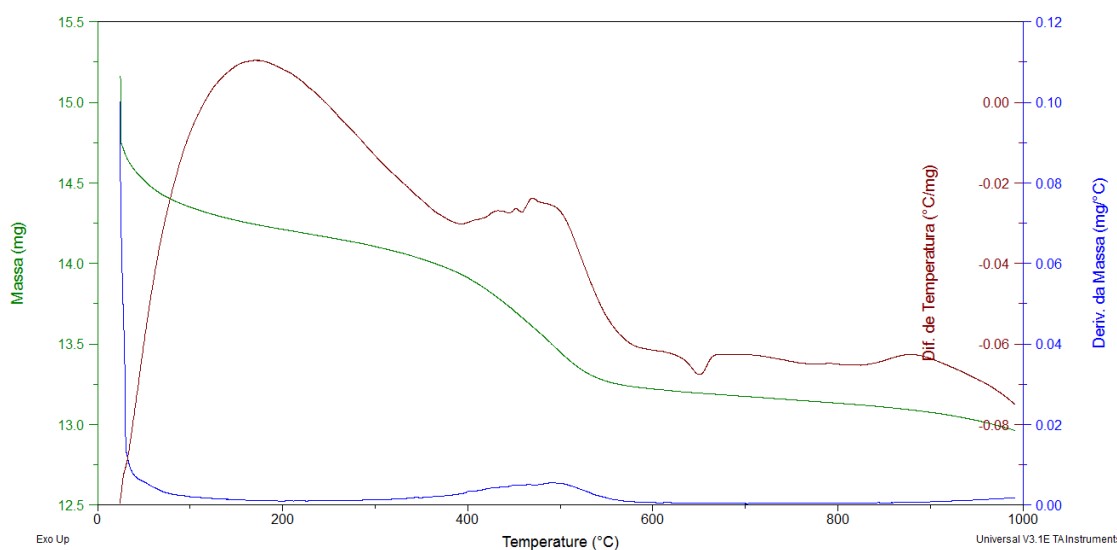


Figura 16 - Curva DTG (linha azul), DTA (linha vermelha) e TG (linha verde) das cinzas de casca de arroz após a sulfonação.

Além das análises por FTIR e TG/DTG/DTA, a presença de enxofre nas amostras sulfonadas foi confirmada por análise elementar por FRX/EDX, onde o sinal relativo ao enxofre foi identificado para a amostra sulfonada.

5.2.2. Atividade catalítica do catalisador derivado da casca de arroz

Após o estudo dos materiais pirolisados e sulfonados foi feito o estudo da atividade catalítica dos catalisadores derivados da casca de arroz nas reações de transesterificação e esterificação envolvendo o mesmo processo de lavagem feito para os catalisadores derivados da glicose.

5.2.2.1. Catalisador lavado com solução 10% m/m de bicarbonato de sódio

Foram feitas reações de esterificação e transesterificação com as cinzas de casca de arroz e cinzas de casca de arroz sulfonadas. A Tabela 5 apresenta as reações com suas respectivas conversões em biodiesel.

Tabela 5 - Conversão em biodiesel das reações de esterificação e transesterificação dos catalisadores após 1 h.

Amostras	Conversão (%)	
	Esterificação	Transesterificação
CCAS ^a	30,6	13,4
CCA ^b	17,8	11,7

^aCinzas de casca de arroz sulfonada.

^bCinzas da casca de arroz.

Pode-se verificar na Tabela 5 que as taxas de conversão em biodiesel não foram satisfatórias, porém verifica-se que as amostras sulfonadas apresentam maior taxa de conversão, indicando a atividade catalítica dos sítios ácidos de Brønsted.

A fim de melhorar os resultados apresentados na Tabela 4 foram feitas apenas reações de esterificação com maior tempo de reação, 4 horas. Sendo assim, se a reação de esterificação apresentasse bons resultados, o catalisador seria viável.

A reação de esterificação a 4 horas e 100 °C resultou em conversões em biodiesel acima de 94%, indicando que o tempo de reação é um fator determinante para a obtenção de bons resultados.

5.2.2.2. Catalisador lavado com água ou etanol

A etapa seguinte do trabalho foi modificar a etapa de lavagem das cinzas de casca de arroz sulfonadas, utilizando água destilada ou etanol. As taxas de conversão das reações de esterificação obtidas após 1 h de reação são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 - Conversão biodiesel das reações de esterificação dos catalisadores lavados com água e etanol após 1 h.

Amostras	Conversão (%)
	Esterificação
CCAS-A ^a	79,9
CCAS-E ^b	90,9

^aCinzas de casca de arroz sulfonada e lavada com água.

^bCinzas de casca de arroz sulfonada e lavada com etanol.

Pode-se observar pela Tabela 6 que a reação com a amostra lavada com água apresenta menor taxa de conversão se comparada com a lavada com etanol, isso acontece devido ao processo de hidrólise dos sítios ácidos do catalisador.

5.3. CATALISADOR DERIVADO DA CASCA DE OVO

5.3.1. Caracterização do catalisador derivado da casca de ovo

A primeira etapa da elaboração do catalisador derivado da casca de ovo vermelho envolveu a identificação dos compostos que se encontravam em sua composição por medidas do espectro do infravermelho. A literatura enfatiza que a casca de ovo é composta essencialmente por carbonato de cálcio, CaCO₃.

Na Figura 17 é mostrado o espectro do infravermelho da casca de ovo. As bandas identificadas que caracterizam o CaCO₃ são: 2516, 1795, 1497 a 1425, 878 e 713 cm⁻¹.

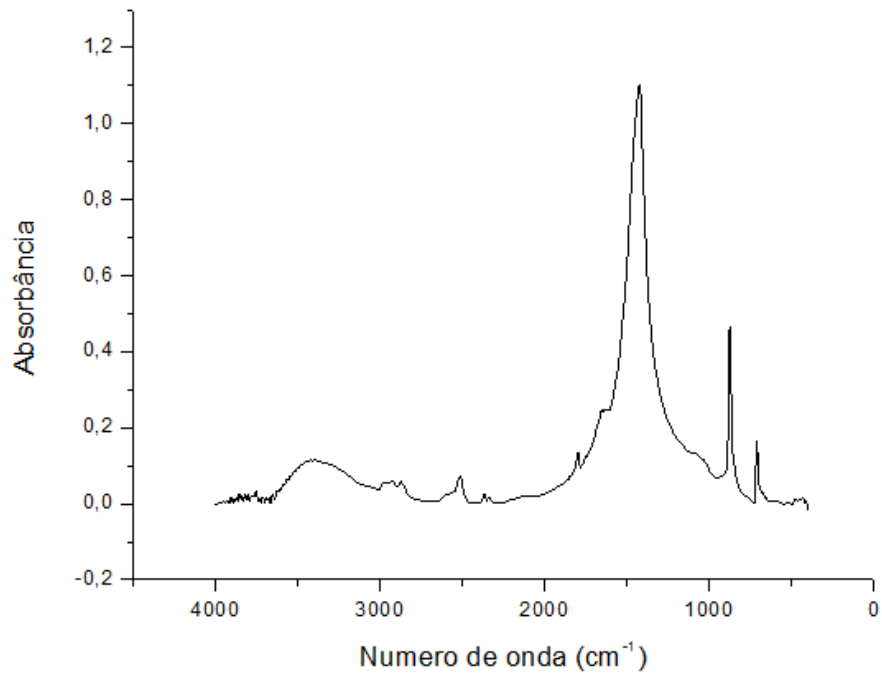


Figura 17 - Espectro de FTIR da casca de ovo macerada.

Na Figura 18 é mostrado o espectro do infravermelho da casca de ovo calcinada. A formação do CaO após calcinação foi confirmada pela banda intensa em 1415 cm⁻¹, relacionada à ligação Ca-O. A banda menos intensa em 873 cm⁻¹ pode estar relacionada à presença de MgO.

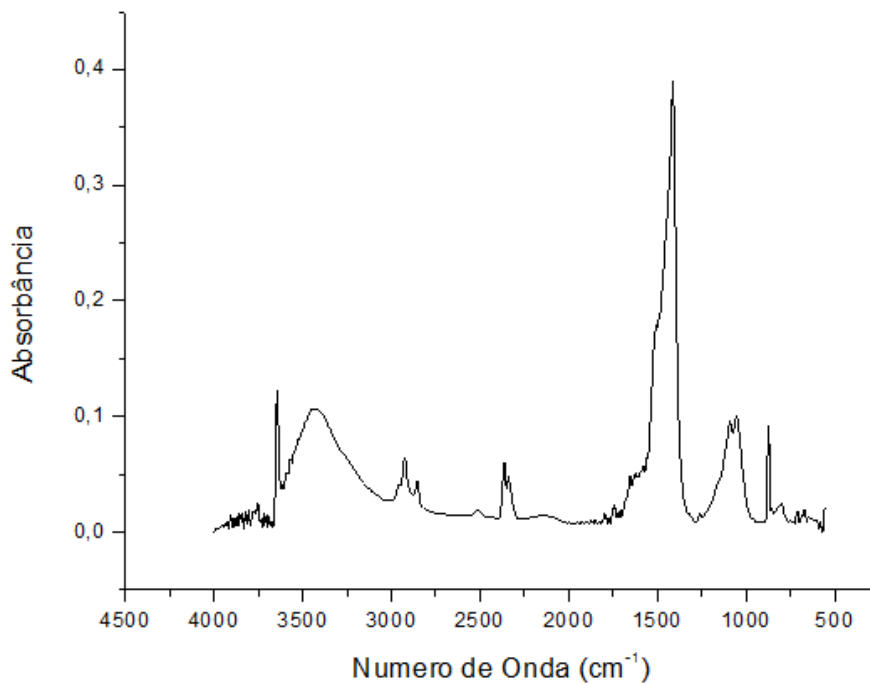


Figura 18 - Espectro de FTIR da casca de ovo calcinada.

Além da análise dos espectros de FTIR, foi feito também análises térmicas como termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA). A Figura 19 mostra as curvas DTG/DTA da casca de ovo. Segundo os gráficos de DTA, observa-se que os picos em 350 e 510 °C são exotérmicos e estão relacionados à perda de espécies contendo carbono. Em 772 °C, o pico endotérmico está relacionado à decomposição do CaCO_3 para formação de CaO e liberação de moléculas de CO_2 . Após 775 °C a perda de massa é estabilizada. Esta temperatura está de acordo com o reportado na literatura [50] para a decomposição de carbonato de cálcio, onde temperatura acima dessas faixas não ocasionam modificações significativas na obtenção do CaO .

De acordo com as curvas TG/DTG/DTA, a temperatura de trabalho escolhida para calcinação da casca de ovo foi 800 °C, por um período de 30 min.

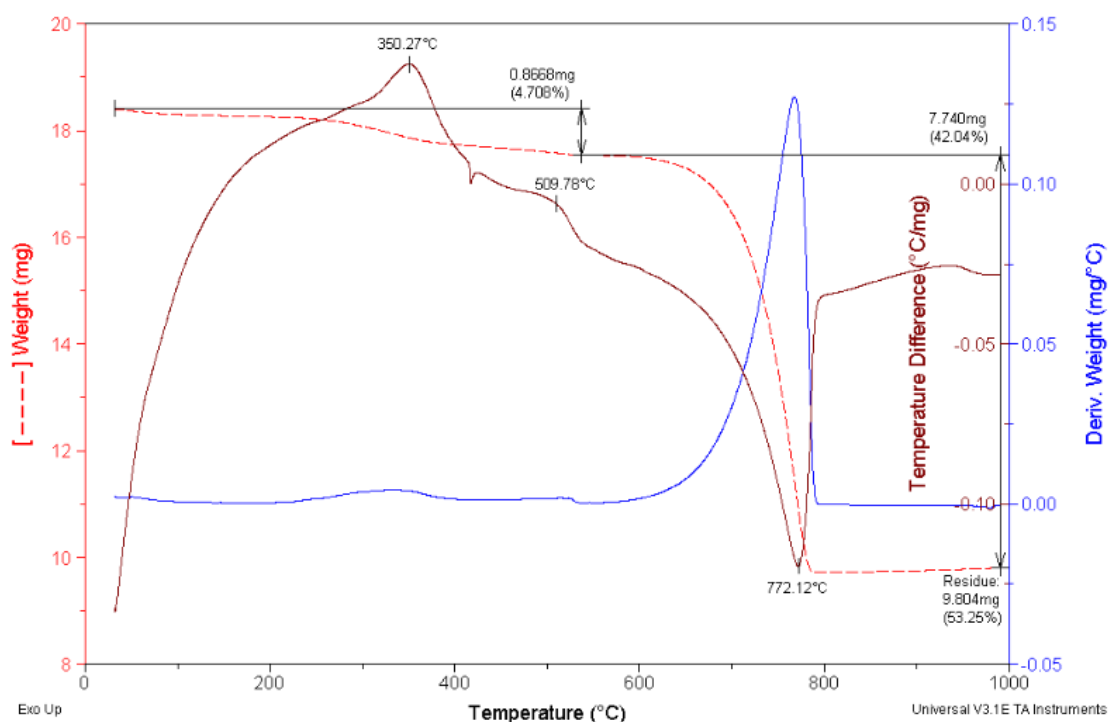


Figura 19 - Curva DTG (linha azul), DTA (linha marrom) e resíduo (linha pontilhada) das cinzas de casca de ovo.

Por meio de uma análise estequiométrica simples da reação de decomposição do CaCO_3 em CaO , com evolução de CO_2 , foi possível confirmar que o material restante após 775 °C é o CaO (53,25% da massa total) com um

grau elevado de pureza >99%. O CO₂ corresponde a um valor de 42,04% da massa total e os compostos carbonáceos representam 4,71%.

5.3.2. Atividade catalítica do catalisador derivado da casca de ovo

Após o estudo dos materiais calcinados foram feitas reações de transesterificação do óleo de soja com etanol utilizando a casca de ovo calcinada, porem nos experimentos iniciais não se obteve resultados de conversão do óleo de soja em biodiesel. Desse modo, foi necessária a adição de KF que é um agente promotor, para que o catalisador se tornasse eficaz. Após a realização da mistura (50% m/m) de óxido de cálcio e KF, se obteve uma conversão de 80% em um reator a batelada.

Este resultado mostra que é possível obter um catalisador ativo na reação de transesterificação de óleo de soja com etanol a partir de um material residual.

6. CONCLUSÃO

A pirólise da glicose foi feita com temperatura e tempo abaixo da reportada na literatura [42], o que sugere economia de energia para a síntese deste catalisador. Sua sulfonação resultou em catalisadores efetivos tanto para esterificação dos AGL quanto para a transesterificação do TAG.

Os catalisadores derivados da cinza de casca de arroz e sulfonados, quando lavados com etanol apresentaram taxas de conversão bastante atraentes, acima de 90%.

O catalisador oriundo da casca de ovo macerada em duas granulometrias diferentes: menores que 150 µm e entre 150 e 350 µm; e posteriormente calcinada em mufla a 800°C por 30 min não obtiveram resultados relevantes após o processo de transesterificação do óleo de soja (TAG) nas condições pré-estabelecidas. Foi observada a formação de uma solução em suspensão composto por glicerina, biodiesel e catalisador, a qual não permitiu a análise por FTIR.

Os catalisadores de Casca de Ovo com KF tiveram uma boa taxa de conversão, 80%, porém a casca de ovo pura possui um pH 14 em água e 12 em etanol, o que corrobora para que o funcionamento dele puro seja bem promissor.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C. Maia; Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (2005).
2. F. Birol; Oxford Rev. Econ. Pol. 21 (2005) 145.
3. Garcia, C. M. Transesterificação de óleos. 2006. 120p.. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química Inorgânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
4. C. Izique; Revista FAPESP 12 (2005) 22.
5. S.Nonhebel; Renew. Sust. Energ. Rev. 9 (2005) 191.
6. H.A. Aksoy, I. Becerik, F. Karaosmanoglu, H.C. Yamaz, H. Civelekoglu; Fuel 69 (1990) 600.
7. Ma, F.; Hanna, M. A. Bioresour. Technol. 1999, 70, 1.
8. Knothe, G. J. Am. Oil Chem. Soc. 1999, 76, 795.
9. The Biodiesel Handbook; Knothe, G., Gerpen, J. V., Krahl, J., Eds.; American Oil Chemists'.
10. BEVILAQUA, G. Produção de biodiesel etílico via catálise heterogênea. 2011. 59p. Dissertação (Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
11. BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Boletim Mensal nº36 de Combustíveis Renováveis, Brasília, 2010.
12. K.T. Kucek; Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (2004).
13. F. Ma, M. A. Hama, Biodiesel Production: a Review. Bioresour. Technol. 70 (1999)1-15.
14. L.C Meher, D. Vidya Sagar, S. N. Naik, Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterificação – a Review, Renewable and Sustainable Energy reviews 10 (2006) 248 – 268.
15. A.C. Pinto, L.L.N. Guarieiro, M.J.C. Rezende, N.M. Ribeiro, E.A Torres, W.A. Lopes, P.A. de P. Pereira, J.B. de Andrade, Biodiesel: na overview. Journal of Brazilian Chemical Society 16 (2005) 1313 – 1330.

16. Suppes, G. J.; Dasari, M. A.; Doskocil, E. J.; Mankidy, P. J.; Goff, M. J.; Appl. Catal., A 2004, 257, 213.
17. Corma, A.; Iborra, S.; Miguel, S.; Primo, J.; J. Catal. 1998, 173, 315.
18. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Parente, V. C. I.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Appl. Catal. A 2009, 355, 139.
19. DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual na academia e na indústria. Química Nova, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 776-792, abr. 2009.
20. The Biodiesel Handbook; Knothe, G., Gerpen, J. V., Krahl, J., Eds.; American Oil Chemists' Society Press: Champaign, IL, 2005.
21. ZHANG, J. et al. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and álcali catalyst. Fuel, London, v. 89, n. 10, p. 2939-2944, Oct. 2010.
22. Ramos, L. P.; Silva, F. R.; Mangrich, A. S.; Cordeiro, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. Rev. Virtual Quim., 2011.
23. Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. Renew. Sustain. Energy Rev. 2006, 10, 248.
24. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. J. Braz. Chem. Soc. 1998, 9, 199.
25. Vieira, S. S. Produção de biodiesel via esterificação de ácdos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos.
26. Behzadi, S. and Farid, M.M. (2007). Review: examining the use of different feedstock for the production of biodiesel. Asia-Pac. J. Chem Eng, v.2, pages 480–486.
27. ALBA-RUBIO, A.C. Preparación de Catalizadores Sólidos Básicos Activos en la Transesterificación de Triglicerídeos. Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Málaga, ES, 2007.
28. MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N. Technical Aspects of Biodiesel Production by transesterification , A Review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10 (2006) 248, 268.
29. GARCIA, C. M. Transesterificação de óleos vegetais. 2006. 120p..Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
30. Jeromin, L.; Peukert, E.; Wollomann, G. US Patent 4 698 186, 1987.

31. Di Serio, M.; Tesser, R.; Dimiccoli, M.; Cammarota, F.; Nastasi, M.; Santacesaria, E. J. Mol. Catal. A 2005, 239, 111.
32. Sprules, F. J.; Price, D.; US Pat. 2, 366-494 1950; Keim, G. I.; US Pat. 2, 383-601 1945.
33. Vieira, S. S. Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos.
34. CAMACHO, L; CARVALHO, L. G; BRITTO, P. P. SANTOS, R. T. P, ARANDA, D. A. G.. Efeito da natureza e concentração de ácidos homogêneos na esterificação de ácidos graxos. 2004, Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador.
35. MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 10, p. 248 – 268, 2006.
36. FOGLER, H. S. Elements of Chemical Reaction Engineering, 2 ed. New Jersey: Prentice-Hall, Englewood Cliffs. 1992.
37. R. G. Bray, Biodiesel Production, SRI Consulting, 2004.
38. 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: p.24–32, 2006b.
39. KIRUMAKKI, S. R; NAGARAJU, N; CHARY, K. V. R. Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites HB, HY and HZSM5. Applied Catalysis A: General, Amsterdam, v. 299, n. 1, p. 185-192, jan. 2006.
40. FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Catalise heterogênea. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. 250p.
41. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. Produção de Biodiesel por Transesterificação e Esterificação Catalisada por Ácidos de Lewis Ambientalmente Corretos. Br. Pat. PI 0701850-9, 2007.
42. Toda, M.; Takagaki, A.; Okamura, Mai.; Kondo, J.; Biodiesel made with sugar catalyst. Green Chemistry, 2005, 178.
43. Chen, Guo.; Fang, Baishan.; Preparation of solid catalyst from glucose-starch mixture for biodiesel production, Bioresour Technol. 102, 2635-2640, 2011.
44. Foletto, E.L.; Hoffman, R.; Hoffman, R,S.; Portugal Jr, U,L.; Jahn, S,L;; Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. 2005, 1055-1060.

- 45.D. A. Oliveira, P. Benelli, E. R. Amante. Valorização de Resíduos Sólidos: Casca de Ovos como Matéria-Prima no Desenvolvimento de Novos Produtos. 2009. 11p. Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.
- 46.BORON, L., 2004. Citrato de cálcio da casca do ovo: biodisponibilidade e uso como suplemento alimentar. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos. Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.
- 47.NEVES, M. A., 1998. Alternativas para valorização da casca de ovo como complemento alimentar e em implantes ósseos. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Alimentos. Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos -Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.
- 48.Ghesti, G.F.; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2009.
- 49.Macedo, J.L.; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2007.
- 50.Soares, B. D. Estudo da produção de óxidos de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, 2007 . Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG.