



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

KAROLINE GOLFETO BISPO

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE COBRE
SUPPORTADOS EM ALUMINA PARA A HIDROGENAÇÃO DE
BODIESEL**

Maringá
2018



KAROLINE GOLFETO BISPO

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE COBRE
SUPPORTADOS EM ALUMINA PARA A HIDROGENAÇÃO DE
BIODIESEL**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química

Área de concentração: Cinética e Reatores

Orientador: Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge

Co-orientadora: Prof. Dr^a. Onélia Aparecida Andreo Santos

Maringá
2018



Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR, Brasil)

B622d Bispo, Karoline Golfeto
Desenvolvimento de catalisadores de cobre suportados em alumina para a hidrogenação de biodiesel / Karoline Golfeto Bispo. -- Maringá, PR, 2018.
84 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge.
Coorientador: Prof^a. Dr^a. Onélia Aparecida Andreo Santos.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

1. Biodiesel. 2. Catalisadores de cobre. 3. Catalisadores - Métodos sol-gel. 4. Hidrogenação - Biodiesel. I. Jorge, Luiz Mario de Matos, orient. II. Santos, Onélia Aparecida Andreo, orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 23.ed. 665.3

Márcia Regina Paiva de Brito – CRB-9/1267



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Karoline Golfeto Bispo perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 28 de fevereiro de 2018.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge
Orientador / Presidente

Prof.ª Dr.ª Onélia Aparecida Andreo dos Santos
Coorientadora

Prof. Dr. Marcos de Souza
Membro

Prof. Dr. Edgardo Alfonso Gómez Pineda
Membro



DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação aos meus pais, Mario Bispo e Celia Golfeto Bispo e ao meu irmão Mario Bispo Junior.



AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de expressar minha gratidão a Deus, que me carregou quando faltaram forças e permitiu a realização deste trabalho.

À toda minha família que sempre me apoiou e me incentivou a seguir essa jornada e em especial aos meus pais, Mario e Celia, por terem sempre priorizado minha educação, não medindo esforços para que eu alcançasse sucesso acadêmico e principalmente por sempre estarem presentes em todos os momentos.

Ao meu afilhado, Lorenzo Golfeto da Costa por me fazer voltar a ser criança por alguns instantes e esquecer as adversidades por meio de um sorriso contagiante.

Ao meu orientador, Luiz Mario de Matos Jorge, pelo apoio durante essa jornada.

À minha co-orientadora Onélia Aparecida Andreo Santos, pela colaboração durante este trabalho.

À Ariele Cristina Fornari e Tatiane Caroline Ferrari pela dedicação, paciência e ajuda dada.

Aos meus amigos e colegas de pós-graduação pela amizade e suporte prestado.

Ao apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq – Brasil, pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.



A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.
(Arthur Schopenhauer)



SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 COMBUSTÍVEIS FOSSÉIS E RENOVÁVEIS	4
2.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL.....	7
2.2.1 A reação de Transesterificação	7
2.2.2. Reação de Esterificação	10
2.2.3 Craqueamento.....	11
2.3 VANTAGENS E DESVANTAGENS DO BIODIESEL	13
2.4 DESAFIOS DO USO DO BIODIESEL.....	14
2.5 HIDROGENAÇÃO.....	15
2.6 CATALISADORES	16
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
3.1. METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	19
3.1.1. Preparação dos catalisadores pelo método da impregnação úmida	19
3.1.2. Preparação dos catalisadores pelo método sol-gel convencional	21
3.1.3. Preparação dos catalisadores pelo método sol-gel combustão.....	24
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	25
3.2.2. Medidas de adsorção/dessorção de N ₂ que incluem: área superficial específica (método B.E.T), volume específico de poros, diâmetro médio de poros e isothermas de adsorção.	26
3.2.3. Redução à temperatura programada (TPR)	27
3.2.4. Análise com microscopia eletrônica de varredura (MEV)	28
3.2.5. Espectrofotometria de absorção atômica (AA)	29
3.2.6. Difração de raios X (DRX)	30
3.2.7. Dessorção a temperatura programada (TPD)	31



3.3.	HIDROGENAÇÃO DO BIODIESEL.....	32
3.4.	CARACTERIZAÇÕES DO BIODIESEL.....	35
3.4.1.	Índice de iodo	36
3.4.2.	Cromatografia gasosa	36
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	39
4.2	CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES	41
4.2.1	Determinação da área superficial específica (método B.E.T), volume específico de poros e diâmetro médio de poros.....	41
4.2.1.1	Isotermas de Adsorção/Dessorção	43
4.2.2	Redução à Temperatura Programada (TPR).....	50
4.2.3	Análise com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
4.2.4	Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA).....	61
4.2.5	Difração de Raios X (DRX).....	62
4.2.6	Análise dos sítios ácidos fracos, método TPD.....	64
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL.....	66
4.3.1	Índice de iodo.	66
4.3.2	Cromatografia Gasosa.....	68
5.	CONCLUSÕES	76
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77



LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Evolução percentual de teor de biodiesel presente no diesel fóssil no Brasil	5
Tabela 2 - Cronograma de aumento do teor de biodiesel a partir de 2017	5
Tabela 3 - Classificação de reações e materiais.....	17
Tabela 4 - Área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros para os catalisadores A, B, C, D, E, F, G e I-2	41
Tabela 5 – Valores de sinais e tempo obtidos para cada pico no TPR.....	51
Tabela 6 - Valores de sinais e temperaturas obtidos para cada pico no TPR	52
Tabela 7 – Composições reais dos catalisadores.....	62
Tabela 8 – Valor da acidez dos catalisador	66
Tabela 9 - Índice de iodo.	67
Tabela 10 - Porcentagens de ésteres dos ácidos graxos presentes nas amostras ..	72
Tabela 11 – Composição dos ácidos graxos	73



LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo do Biodiesel, Combustível-Planta.....	6
Figura 2 - Fluxograma do processo de obtenção do Biodiesel.....	8
Figura 3 - Intermediários envolvidas na transesterificação de triglicerídeos	9
Figura 4 - Reação de transesterificação para obtenção do Biodiesel.....	9
Figura 5 - Reação geral de Esterificação	10
Figura 6 - Mecanismo da Reação de Esterificação	10
Figura 7 - Reação global para o craqueamento primário de triglicerídeos	11
Figura 8 - Reações do craqueamento secundário de triglicerídeos: descarboxilação (A) e descarbonilação (B).....	12
Figura 9 - Reação de Hidrogenação.....	15
Figura 10 - Diagrama de energia livre para a hidrogenação de um alceno na presença de um catalisador e a reação hipotética na ausência de um catalisador...	16
Figura 11 - Esquema de um rota-evaporador.....	20
Figura 12 - Sistema Operacional para síntese de catalisadores sol-gel pelo método convencional.	22
Figura 13 - Linha de vácuo a ser utilizada na secagem dos catalisadores.....	23
Figura 14 - Esquema da Redução à Temperatura Programada (TPR)	27
Figura 15 - Módulo Experimental (Reator Parr).....	33
Figura 16 - Esquema do Reator Parr e do Sistema BRGDS	34
Figura 17 - Cromatógrafo a gás Shimadzu, GC - 2010	38
Figura 18 - Catalisador I-2 após a evaporação do solvente	40
Figura 19 - Catalisador I-2 calcinado.....	40
Figura 20 – Os seis tipo de isothermas de adsorção.....	44
Figura 21 - Isotherma de adsorção/dessorção do catalisador A.....	45
Figura 22 - Isotherma de adsorção/dessorção do catalisador B.....	46
Figura 23 - Isotherma de adsorção/dessorção do catalisador C	46
Figura 24 - Isotherma de adsorção/dessorção do catalisador D	47
Figura 25 - Isotherma de adsorção/dessorção do catalisador E.....	47
Figura 26 - Isotherma de adsorção/dessorção do catalisador F.....	48
Figura 27 - Isotherma de adsorção/dessorção do catalisador G	48



Figura 28 - Isotherma de adsorção/dessorção do catalisador I-2.....	49
Figura 29 - Sinal em função do tempo para o método de redução a temperatura programada.....	50
Figura 30 - Sinal em função da temperatura para o método de redução a temperatura programada.....	52
Figura 31 - MEV do catalisador A nas ampliações de 200, 1000, 2000, 5000, 10.000 e 15.000 vezes.....	53
Figura 32 - MEV do catalisador B nas ampliações de 200, 1000, 2000, 5000, 10.000 e 15.000 vezes.....	54
Figura 33 - MEV do catalisador C nas ampliações de 200, 1000, 2000, 5000, 10.000 e 15.000 vezes.....	55
Figura 34 - MEV do catalisador D nas ampliações de 200, 1000, 2000, 5000, 10.000 e 15.000 vezes.....	56
Figura 35 - MEV do catalisador E nas ampliações de 200, 1000, 2000, 5000, 10.000 e 15.000 vezes.....	57
Figura 36 - MEV do catalisador F nas ampliações de 200, 1000, 2000, 5000, 10.000 e 15.000 vezes.....	58
Figura 37 - MEV do catalisador G nas ampliações de 200, 1000, 2000, 5000, 10.000 e 15.000 vezes.....	59
Figura 38 - MEV do catalisador I-2 nas ampliações de 200, 1000, 2000, 5000, 10.000 e 15.000 vezes.....	60
Figura 39 - Difratoograma de raios X, para os cinco catalisadores impregnados.....	63
Figura 40 - Sinal em função do tempo para os catalisadores impregnados.....	64
Figura 41 - Sinal em função da temperatura para os catalisadores impregnados.....	65
Figura 42 - Cromatograma do biodiesel não hidrogenado.....	68
Figura 43 - Cromatograma do biodiesel hidrogenado.....	69
Figura 44 - Cromatograma da amostra A.....	69
Figura 45 - Cromatograma da amostra B.....	69
Figura 46 - Cromatograma da amostra C.....	70
Figura 47 - Cromatograma da Amostra D.....	70
Figura 48 - Cromatograma da amostra E.....	70
Figura 49 - Cromatograma da amostra F.....	71
Figura 50 - Cromatograma da amostra G.....	71



Figura 51 - Cromatograma da amostra I-271



LISTA DE ABREVIATURAS

CuO – Óxido de Cobre

Al₂O₃ - Alumina

Catalisador A - 30% de CuO e 70% Al₂O₃

Catalisador B - 40% de CuO e 60% Al₂O₃

Catalisador C - 50% de CuO e 50% Al₂O₃

Catalisador D - 60% de CuO e 40% Al₂O₃

Catalisador E - 70% de CuO e 30% Al₂O₃

Catalisador F - 50% de CuO e 50% Al₂O₃

Catalisador G - 50% de CuO e 50% Al₂O₃

Catalisador I-2 - 50% de CuO e 50% Al₂O₃



DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS EM ALUMINA PARA A HIDROGENAÇÃO DE BIODIESEL

AUTORA: KAROLINE GOLFETO BISPO

ORIENTADOR: PROF. DR. LUIZ MARIO DE MATOS JORGE

CO-ORIENTADORA: PROF. DR^a. ONÉLIA APARECIDA ANDREO SANTOS

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Avenida Colombo, 5790, Bloco E46 SI 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 28 de fevereiro.

RESUMO

O biodiesel apresenta diversas vantagens sobre o diesel de petróleo, tais como a menor emissão de poluentes e biodegradabilidade, porém, um dos principais problemas técnicos enfrentados pelo biodiesel é a sua suscetibilidade à oxidação. O processo de hidrogenação catalítica pode ser aplicado com a finalidade de melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel, proporcionando a fabricação de um combustível com melhores propriedades físicas e uma melhor estabilidade frente à oxidação. Esta reação de hidrogenação pode ser realizada em condições brandas com adição de catalisadores a base de cobre, que foram sintetizados por métodos diferentes: Impregnação úmida, sol-gel convencional e sol-gel combustão. Dentre os catalisadores sintetizados por impregnação a úmido catalisador C foi o que apresentou melhor desempenho e tinha a composição de 50% de CuO e 50% Al₂O₃ e os sol-géis foram sintetizados nessa concentração. Por meio das caracterizações foram encontrados valores satisfatórios de área específica, volume e diâmetro de poros e as concentrações nominais estão próximas das concentrações reais em todos catalisadores e os mesmos apresentaram atividade catalítica. O catalisador preparado pelo método sol-gel combustão (I-2) com concentração de 50% de CuO e 50% Al₂O₃ embora tenha apresentado o menor valor de área específica (39 m²/g), apresentou o maior valor de diâmetro de poro (142 Å) e resultados satisfatórios nas reações de hidrogenação, os catalisadores que apresentaram menor índice de iodo foram: O catalisador C, sintetizado pelo método da impregnação com concentração de 50% de CuO e 50% Al₂O₃, os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel convencional (F e G) ambos com concentrações de 50% de CuO e 50% Al₂O₃ e o catalisador sintetizado pelo método sol-gel combustão (I-2) com concentração de 50% de CuO e 50% Al₂O₃, indicando maior grau de hidrogenação, e esses resultados foram confirmados pelas análises cromatográficas.

PALAVRAS-CHAVE: Catalisadores CuO/Al₂O₃, sol-gel, hidrogenação, biodiesel.



DEVELOPMENT OF COPPER CATALYSTS SUPPORTED IN ALUMINA FOR BIODIESEL HYDROGENATION

AUTHOR: KAROLINE GOLFETO BISPO

SUPERVISOR: PROF. DR. LUIZ MARIO DE MATOS JORGE

CO-SUPERVISOR: PROF. DR^a. ONELIA APARECIDA ANDREO SANTOS

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E46 SI 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on February 2018.

ABSTRACT

Biodiesel has several advantages over petroleum diesel, such as the lower emission of pollutants and biodegradability, but one of the main technical problems faced by biodiesel is its susceptibility to oxidation. The catalytic hydrogenation process can be applied for the purpose of improving the oxidative stability of the biodiesel, providing the manufacture of a fuel having better physical properties and better oxidation stability. This hydrogenation reaction can be performed under mild conditions with the addition of copper-based catalysts, which were synthesized by different methods: wet impregnation, conventional sol-gel and sol-gel combustion. Among the catalysts synthesized by wet impregnation catalyst C was the one that presented the best performance and had the composition of 50% CuO and 50% Al₂O₃ and the sol-gels were synthesized at that concentration. By means of characterizations satisfactory values of specific area, volume and pore diameter were found and the nominal concentrations are close to the real concentrations in all catalysts and they had catalytic activity. The catalysts prepared by the sol-gel combustion method (I-2) with a concentration of 50% CuO and 50% Al₂O₃, although presenting the smallest specific area value (39 m² / g), presented the highest pore diameter value (The catalysts that had the lowest iodine content were: Catalyst C, synthesized by the impregnation method with 50% concentration of CuO and 50% Al₂O₃, the catalysts synthesized by the sol-gel method (I-2) with a concentration of 50% CuO and 50% Al₂O, indicating a higher degree of CuO and 50% Al₂O₃ concentration. hydrogenation, and these results were confirmed by the chromatographic analyzes.

KEYWORDS: Catalysts CuO/Al₂O₃, sol-gel, hydrogenation, biodiesel.



1. INTRODUÇÃO

A utilização de óleos vegetais como combustível foi sugerido pela primeira vez em 1898, na feira Mundial de Paris, onde Rudolf Diesel (1853-1913) apresentou um motor abastecido com óleo de amendoim que era mais eficiente que os motores abastecidos a vapor naquela época. Contudo, em razão dos baixos custos, melhores propriedades físico-químicas e da disponibilidade de petróleo, o diesel mineral foi adotado como o principal combustível para utilização nos motores desde o início do século XX, porém as mudanças climáticas associadas a liberação de gases da queima de combustíveis e a preocupação com o desenvolvimento sustentável começaram a retomar a ideia de Diesel, do emprego de óleos vegetais aos motores movidos a óleo mineral (ZACHER, 1900; SHAY, 1993; SCHUCHARDT et al., 2001).

A energia renovável é uma das maneiras mais eficientes para alcançar o desenvolvimento sustentável, porém, ela precisa ser de qualidade e viável. As principais desvantagens do biodiesel são sua alta viscosidade, baixo poder calorífico, alto ponto de fluidez, baixas velocidade e potência do motor e alto preço (DEMIRBAS, 2009). Outra desvantagem do biodiesel é que este sofre oxidação, o que dificulta a armazenagem do combustível, por isso se torna cada vez mais interessante aumentar sua estabilidade oxidativa. Um dos motivos da sua instabilidade oxidativa é o alto teor de cadeias alquílicas poli-insaturadas, essas poli-insaturações aceleram a auto-oxidação devido a presenças de posições alílicas e dialílicas em suas cadeias carbônicas, que estabilizam o intermediário radicalar (CARVALHO, 2008).

Em 1901, um químico alemão chamado Wilhelm Normann mostrou que os óleos podem ser hidrogenados em meio adequado que combina o hidrogênio com os óleos e gorduras no estado líquido, na presença de um metal apropriado finamente dividido (catalisador) para produzir gordura com ponto de fusão desejado (OLIVEIRA, 2008). E no período de 1920 a 1940, aprendeu-se a controlar o processo de hidrogenação para se obter gorduras com pontos de fusão e textura de acordo com as diferentes necessidades (PATTERSON, 1994). O objetivo do processo de hidrogenação dos óleos vegetais é a saturação das ligações duplas dos ácidos graxos insaturados, e este processo é aplicado para aumentar o ponto de



fusão das gorduras, diminuir a viscosidade e reduzir assim o teor de ácidos poli-insaturados, aumentando a estabilidade do óleo (DANTAS, 2011).

O processo de hidrogenação pode ser feito em reatores contínuos ou descontínuos. Num reator descontínuo o contato entre a matéria prima e o hidrogênio é feito com o uso de um agitador que, por contato com o catalisador, pode desativá-lo ou diminuir a sua atividade. Quando se utiliza um reator de leito fixo a separação do catalisador dos produtos é facilitada. Além disso, um reator de leito fixo requer tempos de residência menores quando comparado com um reator descontínuo, o que evita sujeitar a matéria prima a reações não desejadas ou à degradação do catalisador. A hidrogenação térmica ou catalítica, em reatores descontínuos pode resultar num produto mais parecido com a gasolina, em termos de comprimento da cadeia de carbonos, e em mais compostos oxigenados presentes no final (BARRADAS, 2013).

Devemos também levar em conta o catalisador utilizado, pois, sabe-se que é uma substância que acelera a velocidade da uma reação, sem ser consumido, durante o processo. Catalisadores têm amplo emprego na indústria, por exemplo, no processo de fabricação de ácidos (como ácido sulfúrico e ácido nítrico) e na hidrogenação de óleos e de derivados do petróleo. Todos os organismos vivos dependem de catalisadores complexos chamados enzimas que regulam as reações bioquímicas. Os catalisadores sintéticos comerciais são extremamente importantes (MACNAUGHT, et al., 1997).

Estudos realizados, como o de HE et al. (2013), apontam para a possibilidade da utilização, com sucesso, de catalisadores a base de cobre (Cu) no processo de hidrogenação de diferentes moléculas orgânicas de origem vegetal para a produção de álcoois superiores. Isso é um avanço em relação aos processos, bem como na substituição de catalisadores nobres a base de platina, paládio, rutênio e ródio, utilizados tradicionalmente no processo de hidrogenação para produção de álcoois superiores como o biodiesel.

É importante destacar que os componentes para preparação do catalisador de Cu em base de alumina são mais baratos quando comparado ao valor do catalisador industrial e acredita-se que o seu desempenho pode ser melhorado caso adote-se a técnica de síntese não convencional da mistura química, também denominada sol-gel, o que por si só já seria uma inovação. Dentre os métodos



disponíveis para o preparo de catalisadores, a técnica sol-gel destaca-se por ser adequada à preparação de catalisadores metálicos ou óxidos metálicos de elevada área superficial e dispersão metálica (SUFFREDINI et al., 2004), característica de grande interesse nos processos catalíticos e pouco explorada nos sistemas de reforma a vapor.

Eventos, como o aquecimento global e a instabilidade econômica e social dos principais países produtores de petróleo, têm levado à necessidade do desenvolvimento de fontes ou precursores de energia que sejam renováveis. O biodiesel é descrito por muitos como o “combustível do futuro”, e pode ser obtido a partir de: óleos vegetais, gorduras animais e óleo alimentício utilizado. Porém o produto final é suscetível à oxidação, o que altera as suas propriedades físicas podendo inviabilizar a sua utilização. A partir da hidrogenação das suas cadeias insaturadas podem-se melhorar suas propriedades físicas, prolongando seu tempo de armazenamento e diminuindo eventuais danos causados ao motor. Entretanto, o processo de hidrogenação catalítica do biodiesel é pouco estudado e o desenvolvimento de catalisadores altamente efetivos é urgente e desejável.

Dessa forma, o presente trabalho visa o desenvolver catalisadores inovadores para hidrogenação de biodiesel, segundo técnica sol-gel, que confira vantagens econômicas e industriais com a adoção desta nova tecnologia de síntese de catalisadores. Nesse contexto, apresentam-se os seguintes objetivos específicos:

- Determinar o teor de cobre ótimo para a hidrogenação de biodiesel com catalisadores impregnados;
- Comparar o desempenho na reação de hidrogenação do melhor catalisador sintetizado pelo método da impregnação com os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel convencional e sol-gel combustão;
- Identificar os produtos formados nas reações de hidrogenação, visando alcançar uma melhor compreensão sobre o sistema reacional estudado.



2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMBUSTÍVEIS FOSSÉIS E RENOVÁVEIS

Combustíveis fósseis são combustíveis formados por meio de processos naturais, como a decomposição de organismos e microrganismos, como bactérias e microalgas até árvores gigantes e grandes animais, cada qual com seu ciclo de vida, terminando em morte e decomposição. Esse tipo de combustível contém alta quantidade de carbono, usados para alimentar a combustão, são usados como combustíveis, o carvão mineral, gás natural e o petróleo. Esses combustíveis fósseis são encontrados em áreas profundas do solo ou no fundo do mar (CARVALHO, 2008).

A queima destes combustíveis gera altos índices de poluição atmosférica. Logo, são os grandes responsáveis pelo efeito estufa e aquecimento global. Além disso, os gases poluentes, substâncias tóxicas e partículas sólidas resultantes da queima destes combustíveis são altamente prejudiciais à saúde dos seres humanos (SCHROTH; GOLDSTEIN; SCHROTH, 2018).

No endereço eletrônico do Ministério do Meio Ambiente (MMA), Junior (2018) diz que, se o mundo parasse nesse instante com todo desmatamento, ainda assim não seria suficiente para controlar os danos que o aquecimento global causa ao meio ambiente, pois, do volume de emissões de gases de efeito estufa, apenas 20% são provenientes de atividades de desmatamento ou de outros usos inadequados do solo, a grande maioria, 80%, provém da queima de combustíveis fósseis. Dessa maneira, torna-se cada vez mais importante e necessária a utilização de combustíveis que sejam provenientes de matéria-prima renovável para que a emissão de gases poluidores seja mínima (KANDIYOTI et al., 2017).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2017), os primeiros estudos para a criação de uma política para o biodiesel no Brasil iniciaram em 2003, com a criação da Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel (CEIB) e do Grupo Gestor (GG) pelo governo federal. Em dezembro de



2004, o governo federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), com o objetivo inicial de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira.

A mistura do biodiesel ao diesel fóssil teve início em 2004, em caráter experimental, e em 2005 por meio do artigo 2º da Lei nº 11.097/2005 passou a ser obrigatório o uso da mistura com o teor mínimo de 2% de biodiesel, a Tabela 1 mostra a evolução percentual de teor de biodiesel presente no diesel fóssil no Brasil (ANP, 2007).

Tabela 1 - Evolução percentual de teor de biodiesel presente no diesel fóssil no Brasil

Ano/Mês	Teor de Biodiesel (%)
2003	Facultativo
Jan/2008	2
Jul/2008	3
Jul/2009	4
Jan/2010	5
Ago/2012	6
Nov/2014	7

A Lei nº 13.263/2016 alterou a Lei nº 13.033/2014 determinando um cronograma de aumento do teor de biodiesel a partir de 2017, esses dados estão presentes na Tabela 2.

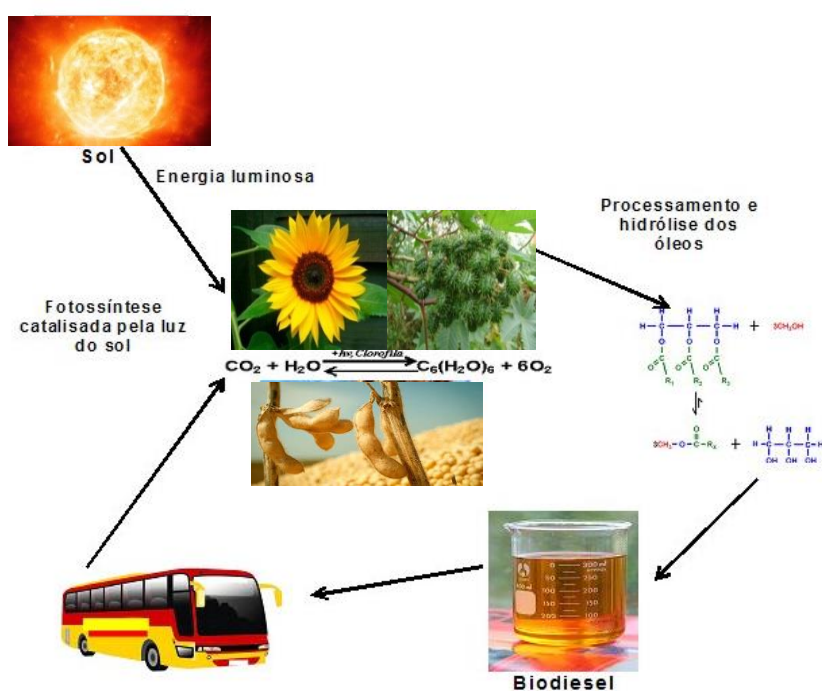
Tabela 2 - Cronograma de aumento do teor de biodiesel a partir de 2017



Mês/Ano	Teor de Biodiesel (%)
Até Mar/2017	8
Até Mar/2018	9
Até Mar/2019	10

Uma variedade de óleos vegetais e animais são usados no processo de obtenção do biodiesel (ZHANG et al., 2003). Uns dos principais são os óleos de girassol, soja e mamona, em virtude de sua capacidade de produzir óleos que contenham os triglicerídeos de interesse (LIMA et al., 2007; MELO, 2010). Mas é importante ressaltar que, culturas vegetais proporcionam uma ótima absorção de CO₂ da atmosfera, porque as plantas utilizam o gás CO₂ transformando-o em energia indispensável para sua vida através da fotossíntese que nada mais é do que uma reação química catalisada pela luz solar, armazenada na forma de carboidratos, e de quebra libera oxigênio na atmosfera, formando assim ciclo combustível-planta (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2007). Um ciclo básico para o biodiesel é o representado na Figura1.

Figura 1 - Ciclo do Biodiesel, Combustível-Planta





A Figura 1 mostra um esquema do processo produtivo do biodiesel, é possível perceber claramente a importância dos biocombustíveis, visto que, este ciclo representa uma saída para preservação ambiental.

2.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL

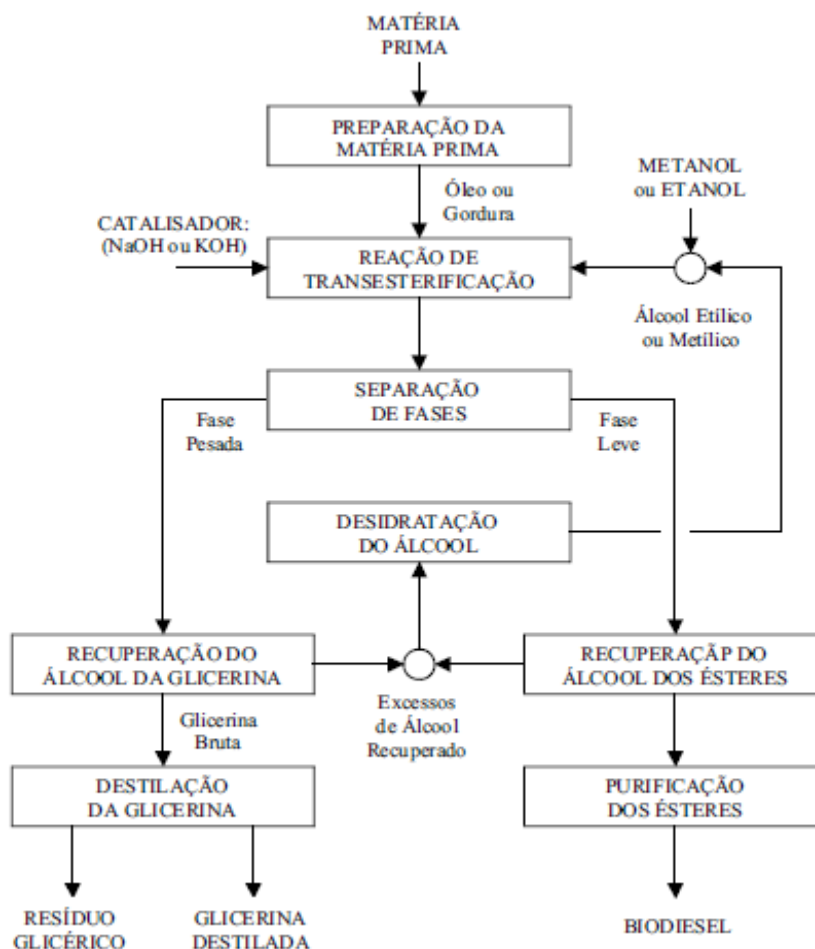
O biodiesel pode ser obtido por vários métodos de síntese, entre eles, a transesterificação, esterificação e o craqueamento são os mais utilizados. Entre essas alternativas, a reação de transesterificação tem se apresentado como a melhor opção, visto que o processo é simples e pode ocorrer tanto em meio ácido como em meio básico. (GERIS et al., 2007)

2.2.1 A reação de Transesterificação

O processo de produção de biodiesel, partindo de uma matéria prima adequada, envolve as etapas operacionais mostradas no fluxograma presente na Figura 2. (PARENTE, 2003)



Figura 2 - Fluxograma do processo de obtenção do Biodiesel



Fonte: PARENTE, 2003

Na etapa de preparação da matéria prima, visa-se melhorar as condições para que a reação ocorra com a máxima taxa de conversão possível, a reação de transesterificação corresponde a três reações consecutivas e reversíveis (Figura 3) nas quais são formados di- e mono-acilglicerídeos como intermediários da reação de formação do triacilglicerol que age como substrato que reage com o álcool para a formação dos ésteres de ácido graxo (Biodiesel, produto principal) e o glicerina (sub-produto) (Figura 4). A presença do álcool (metanol ou etanol) em excesso também é necessário no meio reacional para deslocar a reação para formação dos produtos e o uso de um catalisador adequado, ácido ou básico (CORDEIRO et al., 2011).



Figura 3 - Intermediários envolvidos na transesterificação de triglicerídeos

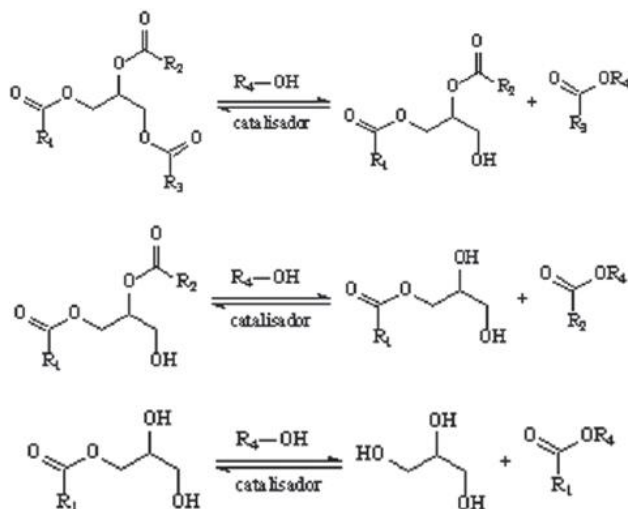
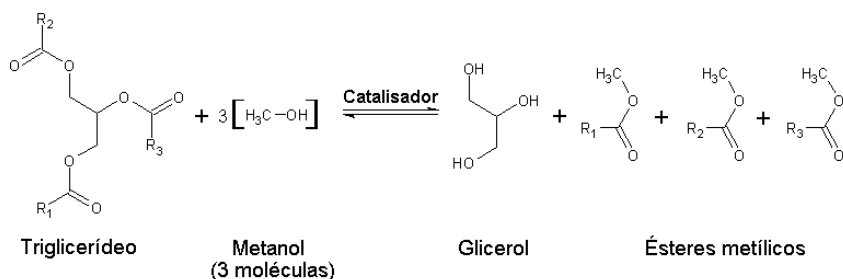


Figura 4 - Reação de transesterificação para obtenção do Biodiesel



Seguida da reação de transesterificação é feito a separação das fases, que pode ser por decantação ou centrifugação. Os álcoois também são recuperados por destilação com a finalidade de se obter os produtos finais (glicerol e ésteres) com a quantidade mínima possível deste reagente presente, e este álcool recuperado passa por um processo de destilação para retirar água e outras impurezas que possam estar presentes e ser reutilizado. (PARENTE, 2003)

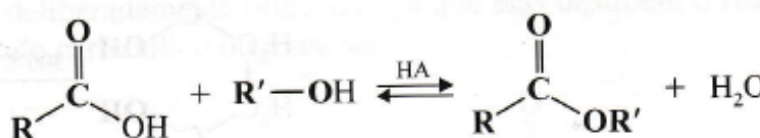
Para a purificação dos ésteres metílicos/etílicos, os mesmos devem ser lavados e desumidificados posteriormente, resultando finalmente no biodiesel, o qual deverá ter suas propriedades enquadradas nas normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para uso em motores do ciclo diesel. A glicerina é muito mais rentável no mercado na forma purificada, e essa purificação é realizada pelo processo de destilação a vácuo. (PARENTE, 2003)



2.2.2. Reação de Esterificação

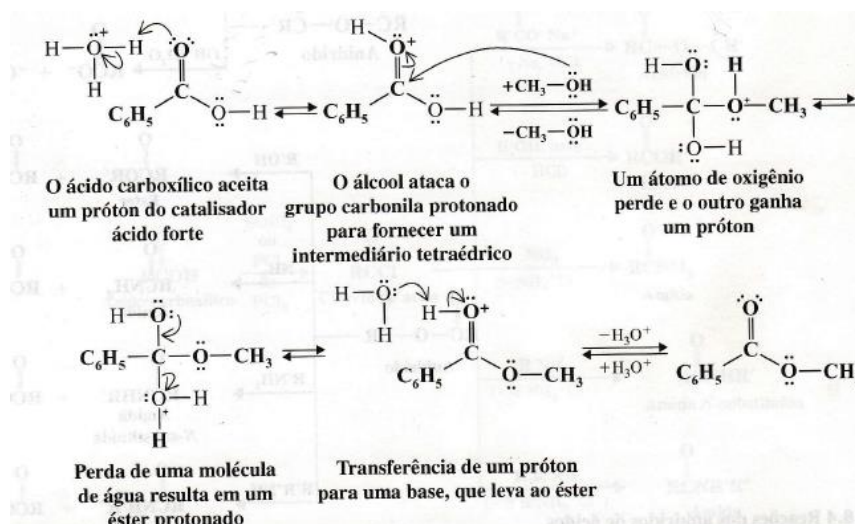
O processo de obtenção do Biodiesel por esterificação consiste na reação de um ácido-graxo com um mono-álcool para formar ésteres, e essas reações são catalisadas por ácidos (COSTA et al., 2004; OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008). A reação de esterificação está representada na Figura 5 e seu mecanismo na Figura 6.

Figura 5 - Reação geral de Esterificação



Fonte: SOLOMONS e FRYHLE, 2002

Figura 6 - Mecanismo da Reação de Esterificação



Fonte: SOLOMONS e FRYHLE, 2002

Essa reação de esterificação é uma reação reversível, cuja cinética é regida pelo princípio de Le Chatelier, dessa forma o progresso da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos, por meio da otimização das variáveis, como temperatura, pressão, concentração do



catalisador, seu caráter ácido e quantidade de reagentes. Como essa reação é um processo reversível, o ácido catalisa tanto a reação de esterificação (direta) como o processo de hidrólise do éster (reação inversa) (OLIVEIRA, 2010).

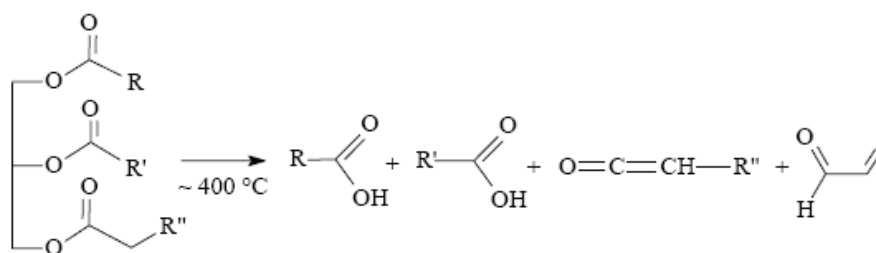
2.2.3 Craqueamento

O craqueamento de óleos vegetais é usado na a produção de biodiesel para uso próprio, de maneira segura e econômica. É um processo simples que pode ser utilizado em propriedades agrícolas e em pequenas comunidades. O produto final obtido é a formação de uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo, podendo ser usado diretamente em motores convencionais (HENRIQUE et al., 2009; OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008).

Esse processo denominado craqueamento térmico ou pirólise é a conversão de uma substância em outra por meio do uso de calor, isto é, pelo aquecimento da substância, na ausência de ar ou oxigênio, a temperaturas superiores a 450° C. Em algumas situações, esse processo é auxiliado por um catalisador para a quebra das ligações químicas, de modo a gerar moléculas menores (WEISZ et al., 1979).

No processo de craqueamento térmico, duas etapas distintas e sucessivas ocorrem: Na etapa inicial, craqueamento primário, ocorre a formação de ácidos carboxílicos, obtidos pelo rompimento de ligações de carbono e oxigênio, entre a parte glicerídea e o resto da cadeia carbônica do triglicerídeo (SUAREZ et al., 2009). A reação global para a etapa de craqueamento está na Figura 7.

Figura 7 - Reação global para o craqueamento primário de triglicerídeos

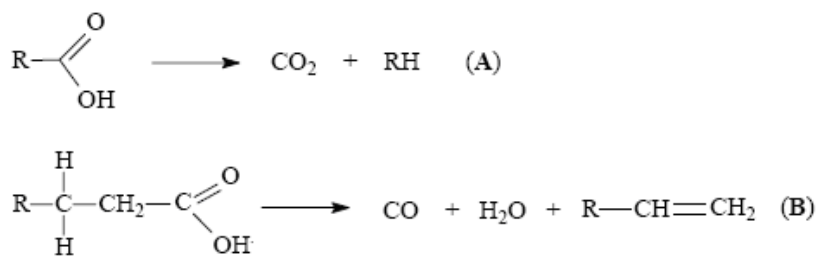


Fonte: AGEITEC, 2018



Na segunda etapa, chamada de craqueamento secundário, os ácidos carboxílicos formados na etapa inicial são desoxigenados. Este processo pode acontecer através de duas rotas: a descarboxilação e a descarbonilação. Os dois processos ocorrem simultaneamente durante o processo de pirólise. Na descarboxilação são formados dióxido de carbono e alcanos lineares, enquanto que na descarbonilação formam-se monóxido de carbono, água e alcenos terminais. O uso de catalisadores pode favorecer uma determinada rota do craqueamento secundário (SUAREZ et al., 2009). A Figura 8 indica as rotas para a degradação dos ácidos formados no craqueamento primário.

Figura 8 - Reações do craqueamento secundário de triglicerídeos: descarboxilação (A) e descarbonilação (B)



Fonte: AGEITEC, 2018

Existe outra forma de craqueamento que é chamado de craqueamento catalítico, utilizado para otimizar as condições de craqueamento. Diversos catalisadores estão sendo desenvolvidos e utilizados. Sabe-se que catalisadores podem favorecer uma determinada rota reacional, alterando a composição final dos produtos. Assim, a demanda de energia para o processo de pirólise pode ser diminuída e, conseqüentemente, os custos da produção se tornam mais acessíveis (DETTMER, 2016).

Visando eliminar os produtos oxigenados (que conferem maior acidez ao combustível e assim menor desempenho do motor), alguns catalisadores estão sendo testados para alterar a seletividade dos produtos da pirólise. Desta forma, apresentam bom desempenho os seguintes catalisadores: óxido de alumínio, óxidos de silício, óxidos de molibdênio, níquel suportado em alumina, zeólitas ácidas, ácido fosfórico suportado em sílica, alumina dopada com óxidos metálicos (estanho e



zinco) e vários outros constituídos à base de sílica (CARVALHO; FIGUEIREDO, 2013; GARCIA; ALEGRE, 2009; SILVA; FREITAS, 2008).

2.3 VANTAGENS E DESVANTAGENS DO BIODIESEL

Existe as vantagens e desvantagens da utilização do biodiesel como combustível em comparação com a utilização do diesel convencional, tendo em conta aspectos ambientais, operacionais e econômicos. Principalmente a nível ambiental, as vantagens do biodiesel face ao diesel são muito significativas, contribuindo para que este seja encarado como uma verdadeira alternativa aos combustíveis fósseis (CARVALHO; RIBEIRO, 2012)

Comparando os parâmetros Ambientais, o biodiesel apresenta vantagem sobre o diesel porque, emite menos gases que contribuem para o efeito estufa e uma menor emissão de partículas e de SO₂, e em contrapartida ele aumenta as emissões de NO_x. O Biodiesel também reduz a emissão de hidrocarbonetos policíclicos aromático em 50% e emissão de CO₂, polui menos os oceanos devido a forma em que o petróleo é extraído e transportado e é mais biodegradável, porém apresenta como desvantagem o risco de poluir as águas por pesticidas e o solo por nitratos (CARRARETTO et al., 2004; MCCORMICK, 2007; SENDZIKIENEA, 2007).

Os parâmetros operacionais do Biodiesel apresentam vantagens como, poder ser utilizado diretamente em motores a Diesel de injeção direta e com desempenho e durabilidade equivalente aos motores a Diesel, porém apresenta a desvantagem de possuir o ponto de fusão maior o que à baixas temperaturas quando comparado ao diesel faz com que ele fique espesso ou congele. Outra vantagem é não ser inflamável nem tóxico e mais seguro por possuir um ponto de fulgor mais elevado e melhores qualidades lubrificantes entretanto, pode ocasionar a corrosão de componentes de borracha e entupimento de filtros (no início do funcionamento a biodiesel por dissolução do coque existente no motor) e possibilita a utilização dos mesmo postos de abastecimento mas com o inconveniente de poder se degradar quando armazenado por longos períodos de tempo (SHAHID; JAMAL, 2007).



Ao avaliarmos o parâmetro econômico do biodiesel é possível a utilização de uma grande variedade de matérias primas, desde óleos vegetais puros, óleos alimentares usados a produtos excedentes de outras indústrias (como gorduras animais) o que é uma grande vantagem, mas apresenta baixa competitividade face aos elevados custos de produção caso não haja incentivos fiscais e o consumo de recursos (fertilizantes, combustível), e principalmente a dependência da disponibilidade e das variações no mercado de óleos vegetais (DEMIRBAS, 2007).

2.4 DESAFIOS DO USO DO BIODIESEL

A indústria petrolífera descobriu que para o bom funcionamento dos motores e para um maior tempo de prateleira, o combustível deve manter-se estável a processos de oxidação em contato com o ar (autooxidação) para que não ocorra alteração de suas características físicas, como o biodiesel sofre esse processo, o que faz com que reduza sua qualidade durante o armazenamento, uma atenção vem sendo focada na oxidação desse biocombustível (ABREU; VIEIRA; RAMOS, 2006).

O biodiesel está sujeito à degradação por foto-oxidação, pois, é sensível à luz. Este tipo de oxidação é um mecanismo que envolve a adição direta de oxigênio singlete (1O_2) aos ácidos graxos insaturados. O oxigênio singlete reage diretamente com as duplas ligações presentes no óleo, produzindo hidroperóxidos conjugados e não conjugados e que pode dar início à reação de autooxidação. A forma mais importante de geração do oxigênio singlete é a exposição à luz na presença de um fotossensibilizador. Clorofilas e compostos heme contendo ferro são fotossensibilizadores que ocorrem naturalmente nos óleos vegetais. A estrutura básica destas moléculas é um anel porfirínico coordenado a um átomo central de magnésio (no caso da clorofila) e de ferro (no caso dos compostos heme). Estes compostos absorvem luz na região do UV próximo e do visível, transferindo a energia para o oxigênio triplete (3O_2), tornando-o 1500 vezes mais reativo na forma de singlete (PINHO; SUAREZ, 2013, LABUZA; DUGAN, 1971).

Como uma alternativa para estabilizar o biodiesel a hidrogenação foi proposta de forma a minimizar os problemas de degradação na presença de oxigênio do ar

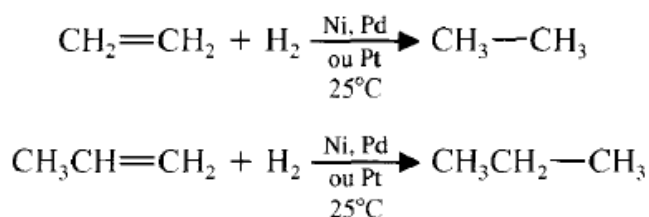


durante a estocagem. Em países como o Brasil onde a maior parte da matéria-prima para a produção de biodiesel é constituída por óleos com alto grau de insaturação, inúmeros problemas gerados pela degradação do biocombustível durante o transporte e estocagem vêm sendo relatados (PINHO; SUAREZ, 2013). Um exemplo é o uso de nanopartículas de paládio associadas com líquidos iônicos, que constitui um sistema catalítico apontado como eficiente para a hidrogenação parcial do biodiesel de soja (CARVALHO et al., 2011).

2.5 HIDROGENAÇÃO

Hidrogenação é um processo químico de eliminação de grupos funcionais insaturados pela adição de átomos de hidrogênio (Figura 9), normalmente na presença de um catalisador, pois sem o qual a reação não ocorre a uma velocidade apreciável (PINHO; SUAREZ, 2013). Essa reação de hidrogenação ocorre por meio do mecanismo da reação de adição onde, ocorre primeiro uma quebra da ligação pi (π) entre os carbonos, pois essa ligação é mais fraca que as ligações tipo sigma (σ), a molécula que sofrerá essa reação precisa ser insaturada, como ocorre no caso dos alcenos, alcino, dienos e aromáticos. (SOLOMONS, 2002).

Figura 9 - Reação de Hidrogenação



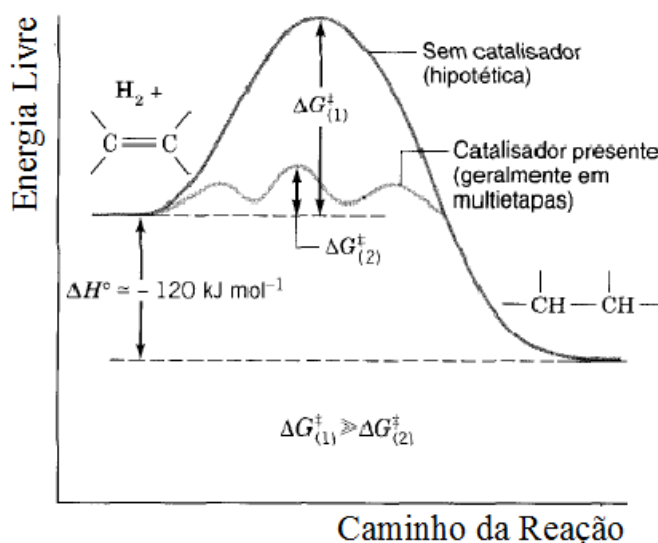


2.6 CATALISADORES

Um catalisador é uma substância que varia a velocidade de uma reação química sem que ele próprio sofra uma variação química permanente no processo, na catálise heterogênea o catalisador existe numa fase diferente das moléculas de reagentes, geralmente o catalisador é um sólido e os reagentes líquidos ou sólidos. (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 2005).

As reações de hidrogenação geralmente têm altas energias de ativação. A reação de um alceno com hidrogênio molecular não ocorre a temperatura ambiente em ausência de um catalisador, mas frequentemente ocorre a temperatura ambiente quando um catalisador metálico é adicionado, o catalisador fornece um novo caminho para a reação com uma menor energia livre de ativação, como demonstrado na Figura 10. (SOLOMONS, 2002).

Figura 10 - Diagrama de energia livre para a hidrogenação de um alceno na presença de um catalisador e a reação hipotética na ausência de um catalisador



Fonte: Solomons, 2002 – Adaptado

É possível perceber por meio da Figura 10, que a energia livre de ativação para a reação não-catalisada ($\Delta G_{(1)}^{\ddagger}$) é muito maior do que a energia livre de ativação para a reação catalisada ($\Delta G_{(2)}^{\ddagger}$).



Os catalisadores sólidos são classificados em grupos de materiais, para cada família de reação pode haver um ou mais grupos de metais ou óxidos com atividade específica. As reações podem ser classificadas pela reatividade comum ou função semelhante, Tabela 3 (SCHMAL, 2011).

Tabela 3 - Classificação de reações e materiais

GRUPO DE SÓLIDOS	FAMÍLIA DAS REAÇÕES	CATALISADORES USADOS
Condutores (metais)	Hidrogenação	Fe, Co, Ni
	Hidrogenólise	Ir, Pt
	Desidrogenação	Ru, Rh, Pd
	Oxidação	Ag, Cu, Zn
Semicondutores	Oxidação	NiO, CuO, ZnO
(óxidos e sulfetos)	Redução	Co ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃
	Hidrogenação	WS ₂ , MoS ₂
Isolantes (zeólitas e óxidos ácidos)	Oxidação	NiO, CuO, ZnO
	Redução	Co ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃
	Hidrogenação	WS ₂ , MoS ₂

Fonte: SCHMAL, 2011

As reações de hidrogenações geralmente são exotérmicas e feitas com catalisadores metálicos. Os catalisadores utilizados são metais suportados, em geral possuem altas áreas superficiais e apresentam altas dispersões de metal, os suportes mais utilizados são: aluminas, sílicas, carvão ativo, zeólitas ou sílica-aluminas (SCHMAL, 2011).

Alguns catalisadores vêm sendo utilizados nas reações de hidrogenações, BARRADAS (2013) utilizou catalisadores de CoMo, FCC e ZSM-5 para hidrogenar misturas de óleos de origem animal e vegetal, DANTAS et al. (2011) fez o uso de catalisador de Ni/Al₂O₃ e Ni/γ-Al₂O₃ para hidrogenar óleo de soja, OLIVEIRA (2008)



hidrogenou óleos vegetais utilizando catalisadores de níquel suportados em sílica mesoporosa altamente ordenada, FALCÃO (2016) hidrogenou biodiesel com diferentes concentrações de catalisadores de Pt/Pd. O cobre é um metal de fácil de obtenção, alta atividade catalítica, economicamente viável e apresentou resultados excelentes nas reações de hidrogenação, por esse motivo foram utilizados catalisadores de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ no presente trabalho.



3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

O método de preparação, assim como o tipo de suporte, é de fundamental importância para o desempenho de catalisadores. Desta forma, neste trabalho foram sintetizados catalisadores a base de CuO suportados em alumina, pelo método da mistura química (método sol-gel convencional e combustão) e impregnação úmida.

3.1.1. Preparação dos catalisadores pelo método da impregnação úmida

A técnica da impregnação úmida é uma das técnicas mais utilizadas na produção de catalisadores e segue a metodologia utilizada por Zhang (2013): após a pesagem do sal precursor, o nitrato de cobre (II) trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), promoveu-se a sua dissolução em água deionizada. A seguir, pesou-se a massa desejada de α -alumina em um erlenmeyer e transferiu-se os sais previamente dissolvidos para o mesmo. Em seguida colocou-se o sistema em agitação, utilizando agitador magnético, de 12 à 30 horas para a completa impregnação dos metais no suporte, α - alumina. A Tabela 1 ilustra as porcentagens mássicas de óxido de cobre (CuO) e do suporte alumina (Al_2O_3) pretendidas em cada catalisador.

Tabela 1 - Porcentagens mássicas óxido de cobre (CuO) e suporte (Al_2O_3) na preparação dos catalisadores.

Catalisador	% mássica de CuO	% mássica de Al_2O_3
A	30	70
B	40	60
C	50	50
D	60	40
E	70	30



A etapa seguinte foi a secagem do precursor, utilizando um evaporador rotativo a vácuo, em uma temperatura de 90°C (Figura 1), por 1 hora, evaporou-se, boa parte da água contida no precursor, obtendo-se um líquido viscoso.

Figura 11 - Esquema de um rota-evaporador.



Após a secagem previa em rota-evaporador, o líquido então foi transferido para cadinhos de porcelana e levado para a estufa, a 100°C, onde permaneceu por 48h a fim de garantir a secagem completa.

E por último foi realizado a calcinação do precursor, o cadinho, contendo o material seco foi levado para uma mufla, inicialmente a temperatura ambiente, que então foi aquecida até uma temperatura final de 400°C, a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min; o precursor foi mantido nessa temperatura por 5 horas.

O material restante foi então moído em um almofariz e empastilhado a uma pressão de 147 kgf/cm². As pastilhas são novamente trituradas, e o pó obtido é passado por peneira de 0,078 mm (diâmetro do poro), a fim de se ter uniformidade no tamanho do grão do catalisador.



3.1.2. Preparação dos catalisadores pelo método sol-gel convencional

Os catalisadores sol-gel serão sintetizados seguindo a metodologia proposta por PEARSON et al. (1983) e modificada por SANTOS (1999). Santos (1999) preparou catalisadores de Ru/Al₂O₃, Sn/Al₂O₃, Fe/Al₂O₃, Ru-Sn/Al₂O₃ e Ru-Fe/Al₂O₃ utilizando 3 etapas de hidrólise; a etapa de secagem e retirada dos solventes foi feita em um rota-evaporador, seguida de destilação à vácuo e depois secagem numa linha de alto vácuo. Para este trabalho, será realizada apenas 1 etapa de hidrólise e a destilação à vácuo será substituída por uma secagem em estufa, devido à maior simplicidade operacional, como feito por FORNARI, et. al (2014).

Foram preparados 2 catalisadores CuO/Al₂O₃ de concentração mássica de 50% de CuO e 50% de Al₂O₃ pelo método sol-gel.

Os reagentes utilizados nas sínteses foram:

- Álcool etílico anidro, da Nuclear, pureza > 99,5%;
- Nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₃)₂.3H₂O), Synth, pureza 98-103%;
- Hexilenoglicol (C₆H₁₄O₂), Vetec, pureza = 99,5%;
- Isopropóxido de alumínio (C₉H₂₁AlO₃), Sigma-Aldrich, pureza > 98%;

As porcentagens pretendidas de CuO e Al₂O₃ nos catalisadores sol-gel foram determinadas após a avaliação dos catalisadores impregnados e utilizadas as mesmas porcentagens dos catalisadores que obteve o melhor desempenho no meio reacional.

O procedimento experimental que foi utilizado para a síntese sol-gel é dado a seguir.

Em um béquer com agitação magnética adicionou-se 10 mL de álcool etílico, ao qual foram adicionados nitrato de cobre trihidratado na proporção desejada. A seguir adicionou-se álcool etílico suficiente para dissolver completamente os sais. Esta solução foi então transferida para um balão de três bocas imerso em um banho de glicerina, ao qual foram acoplados um agitador mecânico, um condensador (através do qual passa água corrente à temperatura ambiente) e um funil de adição. O banho de glicerina ficou sobre uma chapa de aquecimento e sua temperatura mantida constante por meio de um termômetro digital, Figura 10.



Figura 12 - Sistema Operacional para síntese de catalisadores sol-gel pelo método convencional.



A solução transferida ao balão de três bocas foi agitada por 15 min à temperatura ambiente. Ao ligar-se o aquecimento adiciona-se hexilenoglicol lentamente com o funil de adição. O hexilenoglicol serve como solvente para o precursor da alumina, e foi adicionado na proporção mássica hexilenoglicol / isopropóxido de alumínio = 1,16. Quando o banho de glicerina atingiu 95 °C deixou-se a mistura agitando por 30 min. A seguir, adicionou-se, com o auxílio do funil de adição, o isopropóxido de alumínio. Enxaguou-se o funil com 30 mL de etanol para lavar os resquícios do isopropóxido para dentro do balão, a fim de diminuir a perda de massa nessa etapa. Deixou-se a mistura sob agitação a 95 °C por mais 4 h.

Posteriormente foi realizada a etapa da hidrólise, nesta etapa que ocorre a transição do sistema sol para o sistema gel, adicionando-se lentamente uma solução 1:1 (v/v) de etanol e água (com o funil de adição), observando-se uma proporção



molar água / isopropóxido de alumínio de 4,5. Aqui, a quantidade de água foi dividida por 2 ou por 3 para serem realizadas 2 ou 3 etapas de hidrólise. Entre uma etapa e outra, a mistura ficou agitando por 30 min. Depois disso, ficou sob agitação a 95 °C até completar 3 h decorridas da primeira etapa de hidrólise.

Depois de resfriado, o balão de três bocas foi deixado em repouso, para envelhecimento, fechado e em temperatura ambiente, por 96 h. Nesta etapa ocorre a organização e ordenamento das partículas e cristalitos da fase ativa no catalisador, devido ao contato com a solução-mãe. Após este período foi feita uma rota-
evaporação à vácuo por 90 min a 70 °C, para remover o álcool e um pouco da água residual. O catalisador (gel) foi seco numa estufa com circulação de ar, a 70 °C por 48 h, deixado no dessecador por 48 h e seco numa linha de vácuo (Figura 11) por 8 h (2 h a 70 °C, 2 h a 100 °C e 4 h a 150 °C). A secagem a vácuo foi realizada para a remoção do hexilenoglicol (que possui alto ponto de ebulição – 197,5 °C a 1 atm) e do produto da decomposição dos nitratos.

Figura 13 - Linha de vácuo a ser utilizada na secagem dos catalisadores.





Por fim, o pó obtido foi calcinado a 400 °C por 5 horas (com uma rampa de aquecimento de 2 °C/min) para a obtenção do precursor final, e empastilhado com uma pressão de 147 kgf/cm². A calcinação tem por objetivo formar os óxidos metálicos em sua forma final e promover sua dispersão no catalisador. As pastilhas de catalisador serão então trituradas em um almofariz e peneiradas em peneiras Granutest Tyler 42 mesh (0,35 mm), 100 mesh (0,15 mm) e 200 mesh (0,075 mm). Os catalisadores sintetizados foram denominados como sendo F e G.

3.1.3. Preparação dos catalisadores pelo método sol-gel combustão

A metodologia para síntese do catalisador nomeado como I-2 de concentração 50% de CuO e 50% de Al₂O₃, foi o método de sol-gel combustão, utilizando ácido cítrico como comburente (CARVALHO et. al, 2013). Primeiramente os nitratos (de cobre e de alumínio) e o ácido cítrico, que atua como estabilizador e combustível para a queima, utilizados na razão molar de 1:1, citrato / nitratos, foram solubilizados em água deionizada com posterior agitação durante 2 horas. Logo em seguida foi feita a secagem prévia da solução em um rota evaporador a 85 °C durante 1 hora dando assim origem ao sólido chamado de precursor. O precursor foi levado à mufla e calcinado em atmosfera de ar durante 6 horas a temperatura de 600 °C (com rampa de aquecimento de 2 °C/minuto).

O material restante é então moído em um almofariz e empastilhado a uma pressão de 147 kgf/cm². As pastilhas são novamente trituradas, e o pó obtido é passado por peneira de 0,078 mm (diâmetro do poro), a fim de se ter uniformidade no tamanho do grão do catalisador.

3.2. ATIVAÇÃO DOS CATALISADORES

Todos os catalisadores foram ativados num reator de leito fixo, a uma temperatura de 310 °C sobre fluxo de uma mistura gasosa contendo 5 % de hidrogênio e 95% de nitrogênio, durante 2 horas. O reator então foi resfriado e o catalisador imediatamente vertido em um recipiente contendo hexano, de modo a



minimizar o contato deste com o ar, evitando assim sua oxidação. O solvente de escolha foi o hexano, pois o biodiesel utilizado apresenta boa solubilidade neste solvente.

Na preparação do catalisador para os ensaios, é necessário secar o catalisador úmido com hexano sob um fluxo de nitrogênio gasoso até que o catalisador se apresente como um pó seco. Então, o catalisador ativo e seco precisará ser mantido em um recipiente cujo ar tenha sido purgado com nitrogênio a fim de se evitar a oxidação do primeiro. Após pesado, é necessário manter o catalisador submerso em hexano até o momento de sua adição no reator.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Considerando que a caracterização é de grande importância para explicar e prever algumas propriedades dos catalisadores, tais como atividade, seletividade, estabilidade e características das fases ativas, que é necessária para uma melhor compreensão de seu desempenho durante a reação química, os catalisadores serão caracterizados por diversas técnicas: Determinação da Área Superficial Específica (Método B.E.T.), Volume Específico de Poros e Diâmetro Médio De Poros e Isotermas de Adsorção; Redução à Temperatura Programada (TPR); Análise com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA), Difração de Raios X (DRX) e Dessorção à Temperatura Programada (TPD – NH₃).

As caracterizações foram feitas com partículas trituradas e peneiradas de diâmetro $0,6 \text{ mm} < d < 0,85 \text{ mm}$, com exceção da difração de raios X (onde o diâmetro utilizado foi $< 0,6 \text{ mm}$). (Todas as análises foram realizadas em instalações próprias da Universidade Estadual de Maringá)



3.2.2. Medidas de adsorção/dessorção de N₂ que incluem: área superficial específica (método B.E.T), volume específico de poros, diâmetro médio de poros e isotermas de adsorção.

Na determinação de áreas superficiais, áreas metálicas, volume e distribuição de poros de materiais sólidos porosos ou não, os métodos de adsorção são muito importantes, tornando possível determinar a textura do catalisador e a área ativa do metal suportado (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Pelo método BET, são calculados o volume e o diâmetro médio de poros e a medida da área específica consiste em variar as pressões de nitrogênio exercidas sobre determinada massa calcinada, operando o sistema em temperatura abaixo de -195°C (temperatura de condensação do N₂). Assim, as moléculas de N₂ se adsorvem no interior dos poros do material sólido analisado, alcançando-se a partir desse ponto o volume adsorvido por unidade de massa em função da razão $0,05 < P/P_0 < 0,3$ (em que P é pressão aplicada ao sistema e P₀ a pressão de vapor do nitrogênio). A partir desses resultados obtém-se a isoterma de adsorção e dessorção característica do material (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

As análises das amostras A, B, C, D e E foram realizadas em equipamento NOVA 1000 *series* da QUANTACHROME (DEQ / UEM), e analisadas no programa NovaWin versão 10.01, já as amostras F, G, I-2 foram realizadas em equipamento NOVA 1200 *series* da QUANTACHROME (PQU / UEM), e analisadas no programa NovaWin versão 11.02, através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (White Martins; 99,996%) a 77 K, para todos os catalisadores.

A análise textural completa dos materiais (isotermas de adsorção/dessorção, área BET, área BJH, volume e diâmetro médio de poros) foram realizados em amostras calcinadas a 400 °C e 600 °C e empastilhadas. Estas amostras foram previamente tratadas (ativadas) a 300 °C e vácuo por 5 h para eliminar a água adsorvida e possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos.

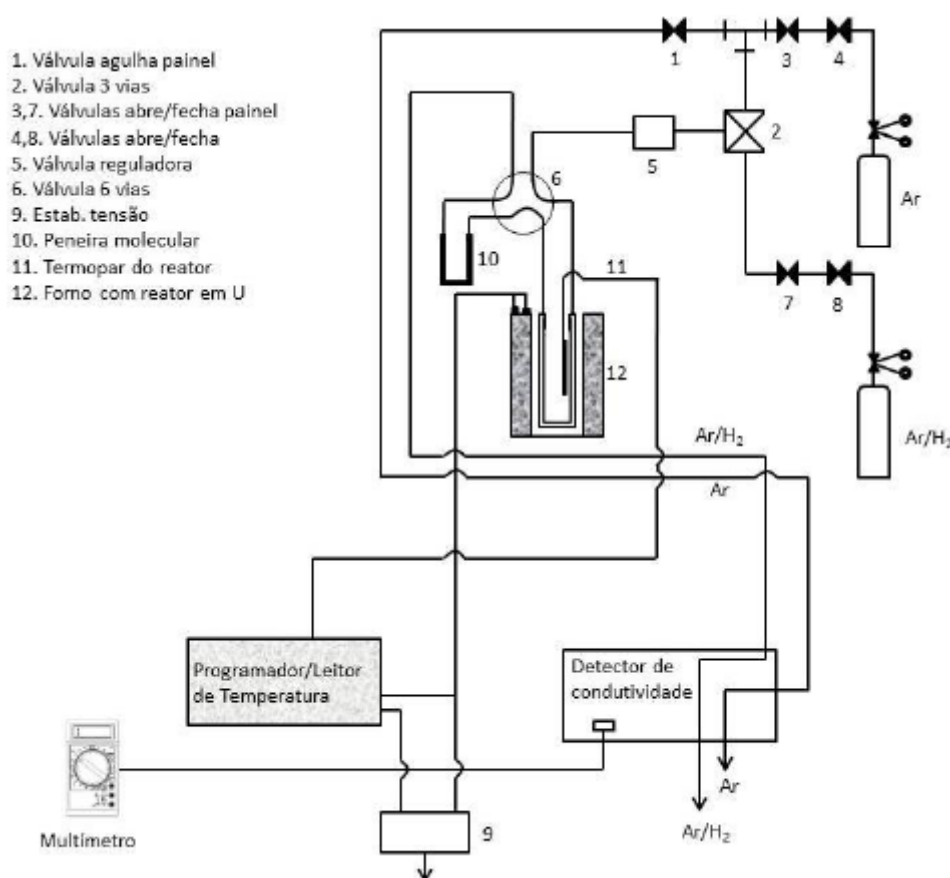


3.2.3. Redução à temperatura programada (TPR)

Este método consiste na passagem de um gás redutor (normalmente H_2 diluído com inerte) pelo catalisador com um aumento da temperatura programada. A taxa de redução é medida continuamente pela composição de gás na saída do reator técnica que permite analisar os efeitos da preparação do suporte e de promotores na formação das fases ativas dos catalisadores metálicos suportados ou mássicos. (NELE; MORENO; CARVALHO ANDRADE, 2006)

A Redução à Temperatura Programada (RTP) foi realizada num equipamento construído no Departamento de Engenharia Química da UEM (cujo esquema é mostrado na Figura 14), utilizando como detector da diferença de potencial um Multímetro (Minipa ET-2702).

Figura 14 - Esquema da Redução à Temperatura Programada (TPR)



Fonte: FORNARI, et. al, 2014



A análise de TPR identifica qualitativamente e quantitativamente as fases redutíveis presentes nos catalisadores (precursores catalíticos), por meio da redução dos óxidos do catalisador pela passagem de uma corrente gasosa redutora com um aumento programado da temperatura. A velocidade de redução é medida pelo monitoramento da composição do gás na saída do reator (dada pela diferença de potencial registrada no multímetro).

O resultado desta análise é expresso em um gráfico chamado de perfil de redução, que ilustra o consumo de hidrogênio em função do tempo ou temperatura. Os perfis de redução podem possuir um ou mais picos de consumo de hidrogênio, sendo que cada pico representa o processo de redução de um componente químico distinto do catalisador. As variações nas formas e temperaturas dos picos se dão devido às características dos óxidos metálicos (interações metal-metal, metal-suporte ou formação de ligas no catalisador).

Os perfis de TPR indicam, além da quantidade das fases redutíveis presentes na amostra, a temperatura em que ocorrerá a máxima redução destas fases, determinando, portanto, a temperatura de ativação (redução) do precursor no leito catalítico, necessária para a realização da reação química. O catalisador com as fases ativas em sua forma óxida é geralmente chamado de precursor catalítico, enquanto que o material com as fases ativas em sua forma reduzida dentro do reator é o catalisador propriamente dito.

Nos ensaios de TPR, uma massa correspondente a aproximadamente 10 mg de fase ativa de cada catalisador foi introduzida em um reator de quartzo em forma de U, através do qual passou-se uma corrente gasosa de argônio (Linde, 99,999%), a 30 mL/min, para a determinação da linha de base do detector, e após uma corrente gasosa redutora de H₂/Argônio (White Martins, 1,754% em mol de H₂), a 30 mL/min, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min. Após obtidos os perfis de redução foram diminuídas as linhas de base do detector e calculadas as quantidades redutíveis presentes em cada amostra.

3.2.4. Análise com microscopia eletrônica de varredura (MEV)



A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura possibilita investigar a superfície de amostras com magnificações da ordem de centenas de milhares de vezes. Além disso, a técnica permite a realização de microanálises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que possibilita a identificação e mapeamento dos elementos químicos presentes no material. (DUARTE et al., 2003)

Um feixe de elétrons varre a superfície da amostra e sua interação com o material analisado gera diversos tipos de sinal que são utilizados para a formação de imagens ou análise da composição da amostra. As imagens podem fornecer informações referentes à morfologia e topografia da amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

As micrografias de superfície da amostra dos catalisadores foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Shimadzu SuperScan SS-550 do complexo de centrais de apoio à pesquisa (COMCAP/UEM) e antes das análises foi necessário recobrir a superfície das amostras com uma camada de ouro (Au), incrementando a condutividade elétrica e permitindo a obtenção de imagens mais nítidas.

3.2.5. Espectrofotometria de absorção atômica (AA)

Espectrometria de absorção atômica, também chamada de espectrofotometria de absorção atômica, é o método de análise usado para determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais em uma solução, onde envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental. Os elétrons ao sofrerem um salto quântico depois de devidamente excitados por uma fonte de energia, que pode ser a chama de um gás e um comburente devolvem essa energia recebida para o meio, voltando assim para a sua camada orbital de origem (SKOOG et al., 2006)

As composições metálicas dos catalisadores foram obtidas por meio de espectroscopia de absorção atômica no equipamento *SpectrAA 50B* da VARIAN



(DEQ / UEM), após a abertura (dissolução) das amostras. Os reagentes utilizados para a abertura das amostras foram:

- Ácido nítrico (HNO_3) a 65%, da Fmaia;
- Ácido clorídrico (HCl) a 37%, da Vetec;
- Ácido fluorídrico (HF) a 48%, da Dinâmica;
- Ácido bórico (H_3BO_3), da Biotec, pureza = 99,5%.

A abertura das amostras seguiu o seguinte procedimento:

Em um recipiente de teflon, pesou-se 200 mg de amostra. Adicionou-se à amostra 3 mL de água régia (HNO_3 : HCl a 1:3 em volume) e 1 mL de ácido fluorídrico a 40%, o recipiente foi aquecido em chapa de aquecimento até que o volume do líquido diminuiu significativamente e após resfriado adicionou-se 10 mL de água deionizada, 5 mL de H_3BO_3 a 4% e 1 mL de HCl concentrado.

Aqueceu-se a solução novamente na chapa de aquecimento até tornar-se límpida, após o resfriamento, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL já com um pouco de água deionizada e então o volume foi completado. Após essa digestão as amostras foram submetidas à análise de espectroscopia de absorção atômica para os metais Cu e Al.

3.2.6. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica baseada na interferência construtiva de raios X monocromáticos e uma amostra cristalina. Esses raios X são gerados por um tubo de raios catódicos, filtrados para produzir radiação monocromática direcionada para a amostra. A interação dos raios incidentes com a amostra produz interferência construtiva (e um raio difratado) quando as condições satisfazem a Lei de Bragg (Equação 1) (BRAGG, 1913).

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Equação 1

Onde:

λ = comprimento de onda da radiação incidente (nm);



d = distância dos planos cristalinos (nm);

θ = posição do pico de difração ($^{\circ}$).

Esta lei relaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética com o ângulo de difração e o espaçamento da rede em uma amostra cristalina.

Esses raios X difratados são então detectados, processados e contados. Ao escanear a amostra através de uma gama de ângulos 2θ , todas as possíveis direções de difração da rede devem ser alcançadas devido à orientação aleatória do material em pó e cada pico registrado no difratograma é característico de determinada fase ou composto e para confirmar é feito a comparação com padrões de referência (SCHMAL, 2011).

Os difratogramas de raios X das amostras calcinadas foram obtidos em um Difratômetro D8 Advance da BRUKER, utilizando ânodo de cobre e radiação $K\alpha$ ($V = 40$ kV, $I = 35$ mA). Esta análise permite verificar a cristalinidade e as espécies presentes na superfície do sólido analisado. A identificação das fases cristalinas foi feita por comparação dos resultados obtidos com as fichas de padrões cristalográficos fornecidos pelo conjunto de dados de difração do *Joint Committee of Powders Diffraction Standards (JCPDS)* através do programa X'pert Highscore Plus.

3.2.7. Dessorção a temperatura programada (TPD)

O TPD de NH_3 permite calcular a acidez total dos catalisadores, além da determinação da quantidade e a força dos sítios ácidos pelos valores dos picos, posição e forma respectivamente. A técnica pode distinguir sítios somente pela força ácida, não podendo diferenciar entre sítios do tipo Lewis ou Brønsted (SCHMAL, 2011).

A Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (TPD- NH_3) foi feita em um Chembet-3000 TPR/TPD da QUANTACHROME, do Laboratório de Catálise do DEQ-UEM, utilizando como gás inerte o nitrogênio (Linde, 99,997%). Previamente à quimissorção, as amostras (colocadas em um reator de quartzo em forma de U) foram secas e ativadas com o fluxo de N_2 a 300 $^{\circ}C$ por 1 h e depois reduzidas com a



passagem de uma corrente gasosa de H_2 (White Martins, 99,995%), aquecida de 25 °C até 505 °C, a uma taxa de 10 °C/min, e mantida a essa temperatura até a completa redução do catalisador. Após o resfriamento, fez-se a quimissorção da amônia (mistura gasosa de NH_3/N_2 , 5% em mol de NH_3 , White Martins) no catalisador a 100 °C por 30 min para sua completa saturação (ligação em todos os sítios ácidos presentes na superfície do material). Após a saturação passou-se novamente uma corrente de N_2 para remoção de NH_3 adsorvida fisicamente. A dessorção da amônia dos catalisadores ocorreu com um aumento programado de temperatura, analisando-se a composição do gás de saída por meio de um detector de condutividade. O TPD foi feito de 100 °C até 700 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min. Obtidos os perfis de dessorção (quantidade de amônia dessorvida em função do tempo ou temperatura), foram diminuídas as linhas de base do detector e calculadas as quantidades de sítios ácidos presentes em cada amostra.

3.3. HIDROGENAÇÃO DO BIODIESEL

Uma visão geral do equipamento utilizado para as reações de hidrogenação do biodiesel apresenta-se ilustrado na Figura 13.



Figura 15 - Módulo Experimental (Reator Parr).



O equipamento é constituído basicamente de duas partes (Figura 15): um sistema de alimentação de gás reagente (BRGDS) e por um reator do tipo autoclave (Parr). O objetivo do sistema de alimentação de gás reagente é liberar o gás para o reator no qual ocorrerá a reação química. O sistema consiste de dois módulos separados e interconectados por cabos elétricos: o modulo do reservatório, contendo todos os componentes para a armazenagem de gás em alta pressão e o modulo de controle, que consiste de um indicador da pressão de hidrogênio armazenado no cilindro e dois comandos, *charge* e *deliver*, responsáveis pela abertura e fechamento das válvulas pneumáticas, sendo o primeiro de carregamento do reservatório e o segundo o de descarga do gás reagente no reator.

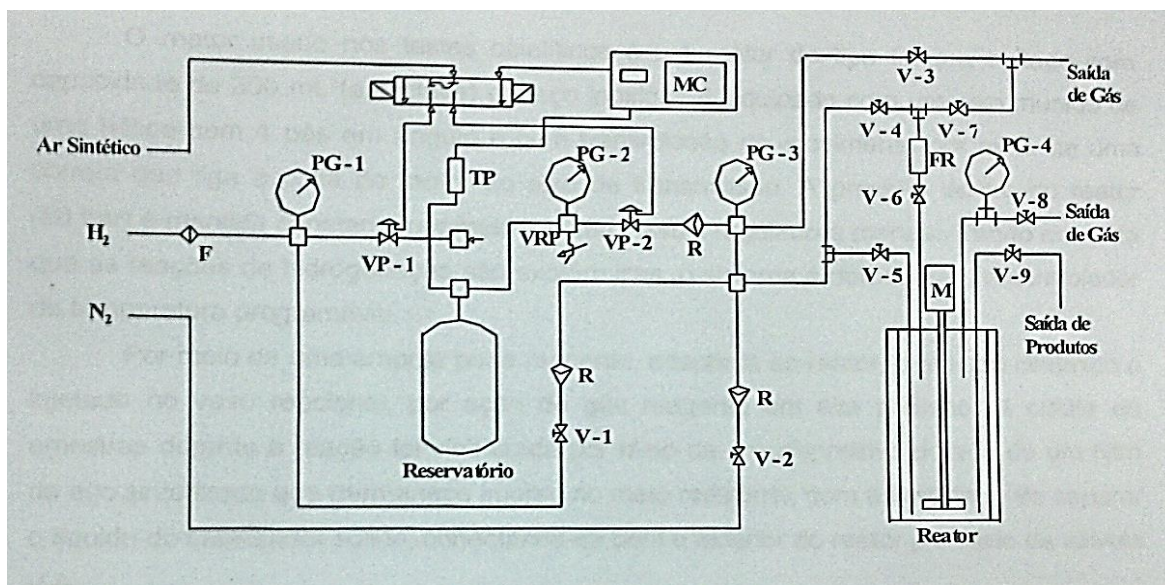
O modulo do reservatório consiste basicamente em um sistema que permite:

- fornecer gás reagente para o reservatório de pressão;
- fornecer gás reagente do reservatório ao reator;
- fornecer gás inerte para o vaso do reator e para a ampola porta reagente;
- despressurizar o reator;



- fornecer ar comprimido para acionar as válvulas pneumáticas por meio das teclas denominadas *charge* e *deliver* que controlam para encher e esvaziar o reservatório.

Figura 16 - Esquema do Reator Parr e do Sistema BRGDS



Legenda:

PG-1= medidor de pressão de linha;

PG-2= medidor de pressão do reservatório;

PG-3= medidor de alimentação do reator;

VRP= válvula reguladora de pressão;

V-1, V-2 E V-3= válvulas-agulha do módulo de alimentação;

V-4, V-5, V-6, V-7, V-8 e V-9= válvulas operacionais do reator;

PG-4= medidor de pressão do reator;

FR= ampola de reagente;

MC= módulo de controle;

TP= transdutor de pressão;

VP-1 E VP-2= válvulas pneumáticas;

M= motor para agitação dos reagentes;

R= válvula de retenção;



F= filtro de gases.

O reator utilizado nos testes catalíticos é um reator do tipo autoclave agitado com capacidade de 300 mL em aço inoxidável, equipado com um eixo munido de uma hélice com 4 pás em ângulo e com transmissão do movimento por meio de uma correia que liga a polia do motor ao eixo de transmissão. A pressão dentro do reator é mantida constante por meio de uma válvula reguladora manual. Tendo em vista que as reações de hidrogenação são exotérmicas, o sistema é dotado de um controlador de temperatura programável.

Para realização dos ensaios reacionais, foi necessário inicialmente, efetuar a pesagem dos reagentes. Utilizou-se como padrão: 50 g de biodiesel (adquirido na empresa BSBIOS de Marialva-PR); 50 g de metanol, como solvente, e 1 g de catalisador (2 % da massa de biodiesel). O catalisador, que estava úmido de hexano, foi seco passando-se por este, uma corrente de nitrogênio gasoso, de forma a evaporar todo o hexano. O catalisador foi imediatamente pesado e vertido no biodiesel previamente separado, evitando-se assim, a oxidação do mesmo.

Esses três componentes, após serem misturados, foram vertidos no reator, que foi então selado e conectado ao módulo de alimentação de gás. Purgou-se o sistema com hidrogênio puro, e iniciou-se o aquecimento, até a temperatura final de 325 °C, (temperatura média de máxima redução do óxido de cobre na análise TPR), simultaneamente, ajustando-se a pressão de forma que a mesma fosse mantida a 500 psi.

O reator foi mantido nessas condições por 3 h. Ao término desse período desligou-se o aquecimento e esperou-se que o mesmo esfriasse até a temperatura ambiente, o sistema foi despressurizado, e o conteúdo do reator vertido em um béquer, posteriormente armazenado em um dessecador para futuras análises.

3.4. CARACTERIZAÇÕES DO BODIESEL

As caracterizações do biodiesel antes e após a hidrogenação são fundamentais para determinar se os materiais e métodos empregados nos ensaios reacionais trouxeram resultados satisfatórios. Para tanto um dos métodos utilizados foram o índice de iodo, que é uma medida do grau de insaturação de óleos e



gorduras e a Cromatografia Gasosa (CG) que é um método analítico que mostra quantitativamente e qualitativamente o grau insaturação do biodiesel hidrogenado, em seguida será feito um comparativo das duas técnicas.

3.4.1. Índice de iodo

O índice de iodo de óleos e gorduras serve de indicativo do grau de insaturação das cadeias carbônicas, presentes. Para a determinação desse índice utiliza-se procedimento conhecido como método de Wijs (ZENEBAON, et. al, 2008).

Reagentes: Cicloexano, Tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), amido solúvel, Iodeto de potássio, solução de Wijs, solução de iodeto de potássio a 15% m/v, solução de indicador de amido a 1% m/v, solução de tiosulfato de sódio a 0,1 M.

Procedimento: Fundiu-se a amostra, caso não se apresentasse no estado líquido e pesou-se aproximadamente 0,25 g em frasco Erlenmeyer de 500 mL com tampa adicionando em seguida 10 mL de tetracloreto de carbono. Transferiu-se com auxílio de bureta, 25 mL de solução de Wijs no frasco Erlenmeyer que contém a amostra. O frasco então foi tampado e agitado cuidadosamente com movimento de rotação, assegurando perfeita homogeneização. Foi deixado em repouso ao abrigo da luz e à temperatura ambiente, por 30 minutos. Adicionou-se 10 mL da solução de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água recentemente fervida e fria. A solução foi titulada com tiosulfato de sódio 0,1 M até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. E então adicionado 1 a 2 mL de solução indicadora de amido 1% e continuada a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. Preparou-se uma determinação em branco e procedeu-se da mesma maneira que a amostra.

3.4.2. Cromatografia gasosa



A cromatografia gasosa é um processo de análise química instrumental por separação de compostos químicos e uma amostra complexa. Nessa técnica usa-se um tubo estreito onde se dá o fluxo, conhecido como coluna, através do qual diferentes constituintes de uma amostra passam em uma corrente de gás (gás condutor, ou transportador, a fase móvel) em diferentes taxas dependendo de várias propriedades físicas e químicas e suas interações com um específico recheio da coluna, chamada fase estacionária. Outros parâmetros que podem ser usados para alterar a ordem ou tempo de retenção são a taxa de fluxo do gás condutor e a temperatura (Penteado, et. al, 2008).

Durante uma análise em um cromatógrafo gasoso, um volume conhecido de analito gasoso ou líquido é injetado na entrada da coluna, geralmente com o uso de uma microseringa (ou com fibras de microextração de fase sólida). Conforme a fase móvel leva as moléculas do analito através da coluna, essa movimentação é inibida pela adsorção das moléculas do analito nas paredes da coluna ou no material do empacotamento da mesma. A taxa com que as moléculas progridem ao longo da coluna depende da força da adsorção que, por sua vez, depende do tipo de molécula e do material da fase estacionária. Uma vez que cada tipo de molécula tem uma taxa de progressão diferente, os vários componentes da mistura de analito são separados conforme progridem ao longo da coluna, chegando ao fim dela em momentos diferentes (tempos de retenção). Um detector é empregado para monitorar o fluxo de saída da coluna. Assim, o momento em que cada componente sai da coluna, e a quantidade deles, pode ser determinada. Geralmente, as substâncias são identificadas (qualitativamente, e em alguns casos quantitativamente) pela ordem na qual emergem (eluem) da coluna e pelo tempo de retenção do analito na coluna (SKOOG, 2009) (LANÇAS, 1993).

As análises cromatográficas foram realizadas em um Cromatógrafo a gás Shimadzu, GC-2010 Plus com injetor automático AOC 20i, com coluna DB-23 com 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro, Figura . As amostras foram preparadas pelo método do padrão interno e submetidas a 150 °C durante 3 minutos, seguido de uma rampa de aquecimento de 3 °C/min até a temperatura de 230 °C, permanecendo por 3 minutos nesta temperatura.



Figura 17 - Cromatógrafo a gás Shimadzu, GC - 2010





4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

A síntese dos catalisadores impregnados ocorreu como o esperado, obteve-se um pó homogêneo de coloração acinzentada e de granulometria regular, ideal para a utilização no teste de hidrogenação.

Contudo, inicialmente, encontrou-se dificuldade durante a fase de evaporação da água contida no precursor, tanto durante a secagem no rota-evaporador, quanto durante a secagem em estufa, visto que, a quantidade de água evaporada em ambos os casos não garantiu secagem completa do precursor. Portanto, teve-se que ajustar a temperatura do rota-evaporador para 90°C e o tempo de permanência na estufa para 48h, ambos inicialmente menores. Isso, provavelmente, ocorreu devido a grande quantidade de catalisador sintetizada, aproximadamente 100 g, necessitando-se mais tempo para evaporar a água utilizada em seu preparo.

Além disso, observou-se grande heterogeneidade no material após a calcinação, visto que, determinadas regiões do material eram escuras e quebradiças, enquanto outras eram resistentes e de coloração marrom - amarelada, essa coloração mais clara é provavelmente proveniente dos compostos de nitrogênio, (trióxido de dinitrogênio – N_2O_3 e dióxido de nitrogênio - NO_2) que não foram volatilizados durante a calcinação. Essa disparidade nas cores sugere que a conversão de nitrato de cobre a óxido de cobre não foi completa, pois nesse caso teríamos um material bem mais homogêneo. Algumas possíveis soluções para esse problema seriam aumentar a temperatura de calcinação da amostra ou promover a agitação da mesma durante a calcinação.

A síntese utilizada para preparação dos catalisadores pelo método sol-gel convencional é uma síntese que demora 11 dias corridos para se obter o catalisador, sendo posteriormente necessário fazer a ativação do mesmo antes da utilização nas reações de hidrogenação. Trata-se de uma síntese complexa, que demanda tempo,



a utilização de reagentes potencialmente caros e aparelhagem que necessita de preparo para sua utilização, essa é uma desvantagem da técnica.

O sol-gel sintetizado pelo método da combustão após a evaporação do solvente apresentou-se como sendo um gel azul (Figura 18) e após calcinado com aspecto leve de isopor (Figura 19) e com a mesma coloração dos catalisadores feitos pelo método da impregnação úmida e sol-gel convencional.

Figura 18 - Catalisador I-2 após a evaporação do solvente



Figura 19 - Catalisador I-2 calcinado





A temperatura de calcinação dos catalisadores impregnados e sol-gel convencionais utilizadas foram pré-determinadas por FORNARI (2015) e FERRARI (2015) que trabalharam com catalisadores de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e determinaram que em 400°C já ocorreram as transições necessárias e que a maior parte dos precursores já foram decompostos.

Para o catalisador sol-gel obtido pelo método combustão foi utilizada a temperatura de 600°C para calcinação, seguindo recomendações de SIMÕES et al., (2009).

4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES

4.2.1 Determinação da área superficial específica (método B.E.T), volume específico de poros e diâmetro médio de poros

Os resultados da caracterização textural por medidas de adsorção-dessorção de N_2 (determinação da área BET, volume de poros e diâmetro de poros) obtidos para os catalisadores A, B, C, D, E, F, G e I-2 estão na Tabela 7. Para todos os catalisadores as análises foram realizadas com eles na forma de pó.

Tabela 4 - Área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros para os catalisadores A, B, C, D, E, F, G e I-2

Catalisador	S_{BET} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	$d(\text{\AA})$
A	94	0,131	28
B	81	0,110	27
C	68	0,098	29
D	61	0,078	26
E	44	0,063	29
F	131	0,318	97
G	122	0,368	121
I-2	39	0,138	142



Os microporos apresentam diâmetros abaixo de 20 Å, enquanto os mesoporos variam entre 20 Å a 500 Å. Os macroporos têm diâmetro acima de 500 Å, podendo chegar a 1050 Å (SCHMAL, 2011). Logo, pode-se concluir que todos os catalisadores analisados são mesoporosos, com diâmetros entre 26 e 142 Å.

As características físicas do catalisador têm um importante papel no desenvolvimento da reação de hidrogenação, visto que elas influenciam na atividade e seletividade durante o processo de hidrogenação. Os poros do suporte devem ser suficientemente grandes de modo que o metal ativo, neste caso o cobre, esteja acessível às moléculas ésteres presentes no biodiesel e permita o suficiente movimento dentro dos poros para que a reação ocorra normalmente. Considerando que as reações envolvidas ocorrem na superfície do catalisador, uma área superficial específica alta é fundamental para se alcançar um bom desempenho na reação de hidrogenação.

A partir dos dados da Tabela 4 pode-se observar que tanto a área superficial específica quanto o volume de poros tendem a diminuir à medida que a concentração de óxido de cobre aumenta, para os catalisadores sintetizados por impregnação (A à E), o que era o esperado já que a concentração do suporte, alumina, vai diminuindo a medida que a concentração do metal vai aumentando, sendo concentração máxima de alumina no catalisador A e concentração máxima de metal no catalisador E.

Para o catalisador I-2 preparado pelo método sol-gel combustão o valor da área específica foi o menor apresentado (39 m²/g). O volume dos poros encontrado (0,138 cm³/g) é menor que os encontrados nos catalisadores preparados pelo método sol-gel convencional (F e G), mas maior que o valor do catalisador impregnado (C) que possui a mesma concentração teórica, com valor de 50 % CuO e 50% Al₂O₃. O que significa que os metais nesse catalisador (I-2) estão menos dispersos no suporte catalítico do que nos catalisadores C, F e G. Porém o valor do diâmetro dos poros para o catalisador I-2 foi o maior encontrado, o que pode facilitar que a reação ocorra, tendo em vista que as moléculas presentes no biodiesel podem ser consideradas grandes, já que possuem uma longa cadeia carbônica e não necessariamente de estrutura linear.

Já para os catalisadores preparados pelo método de sol-gel convencional (F e G), os valores de área específica e volume de poro foram os maiores encontrados o



que comprova o que SUFFREDINI et. al, (2004) havia previsto, pois este método favorece a interação entre a fase metálica e a fase óxida em sistemas metal-óxidos por promover o contato íntimo entre estas duas fases.

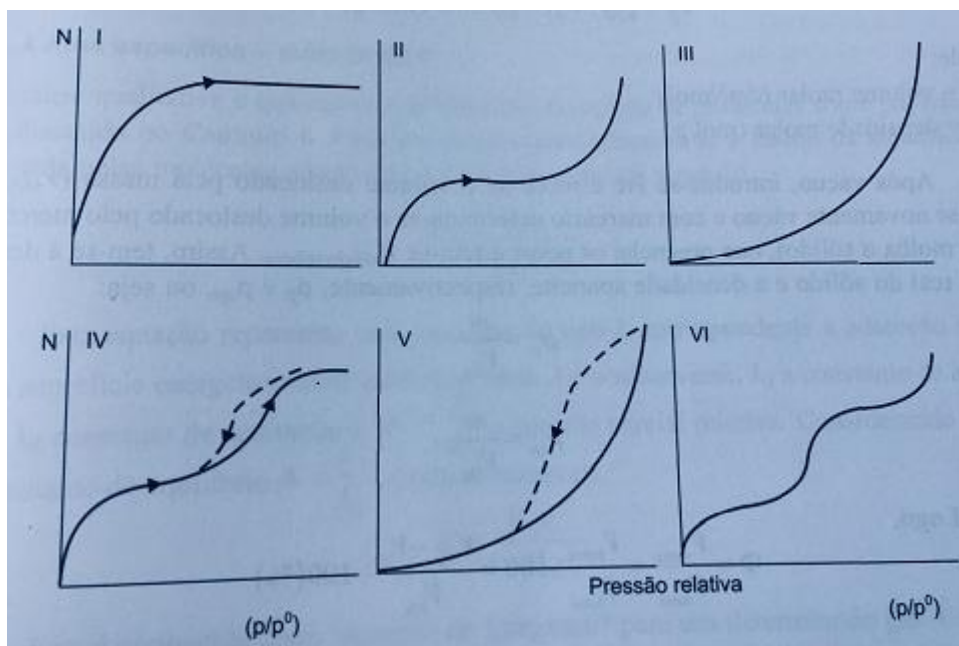
Ao observar o valor do diâmetro médio de poros para os catalisadores impregnados (A a E) percebe-se que, aparentemente, não está relacionado com a composição dos catalisadores, visto que, a princípio o mesmo não apresenta nenhuma tendência específica. Porém apresenta valores muito menores quando comparados com os diferentes métodos de sol-gel (F, G e I-2), mas ainda assim dentro da faixa de mesoporosidade.

4.2.1.1 Isotermas de Adsorção/Dessorção

A isoterma de adsorção é a maneira mais conveniente para se especificar como a quantidade adsorvida em condições de equilíbrio é afetado pela temperatura ou seja, a representação do equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura (JORGE, et. al, 2016). Para líquidos, a concentração usualmente é expressa em unidade de massa, como em parte por milhão (ppm). De acordo com as recomendações da IUPAC (1985) a maioria das isotermas de adsorção física de gases pode ser agrupada dentro de seis tipos, conforme Figura 20.



Figura 20 – Os seis tipo de isotermas de adsorção



Fonte: SCHMAL, 2011

A isoterma do tipo I é característica tanto da quimissorção (sendo este o caso em que a subida final da curva a altas pressões não existe) quanto da fisissorção para materiais microporosos. A curva do tipo II é encontrada em estruturas não porosas ou macroporosas, que possuem alta energia de adsorção. A curva do tipo III é característica de um material não poroso ou macroporoso que possui forças de adsorção relativamente fracas (JORGE et. al, 2016).

A isoterma tipo IV é encontrada em grande parte dos materiais porosos. Ela é característica de um material mesoporoso que possui alta energia de adsorção. Para baixos valores de P/P_0 é similar à Tipo II, mas a adsorção aumenta significativamente para valores mais elevados de P/P_0 , quando ocorre a condensação capilar. Observa-se um efeito de histerese associado à condensação nos poros, causada por efeitos geométricos. Este fenômeno é atribuído à pressão capilar que impede o gás condensado dentro dos poros de se dessorver à mesma pressão em que ocorreu a adsorção, necessitando para isso uma menor pressão para a dessorção (JORGE et. al, 2016).

A isoterma do tipo V é semelhante à do tipo III, mas ocorre condensação nos poros para valores elevados de P/P_0 . Assim como a curva tipo IV, é característica de um material mesoporoso, mas possui forças de adsorção fracas. A isoterma do tipo



VI ocorre em superfícies uniformes não porosas e representa uma adsorção camada a camada (representada pela altura de cada degrau) (JORGE et. al, 2016).

As Figuras 21 à 28 apresentam o resultado das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas para todos os catalisadores.

Figura 21 - Isoterma de adsorção/dessorção do catalisador A

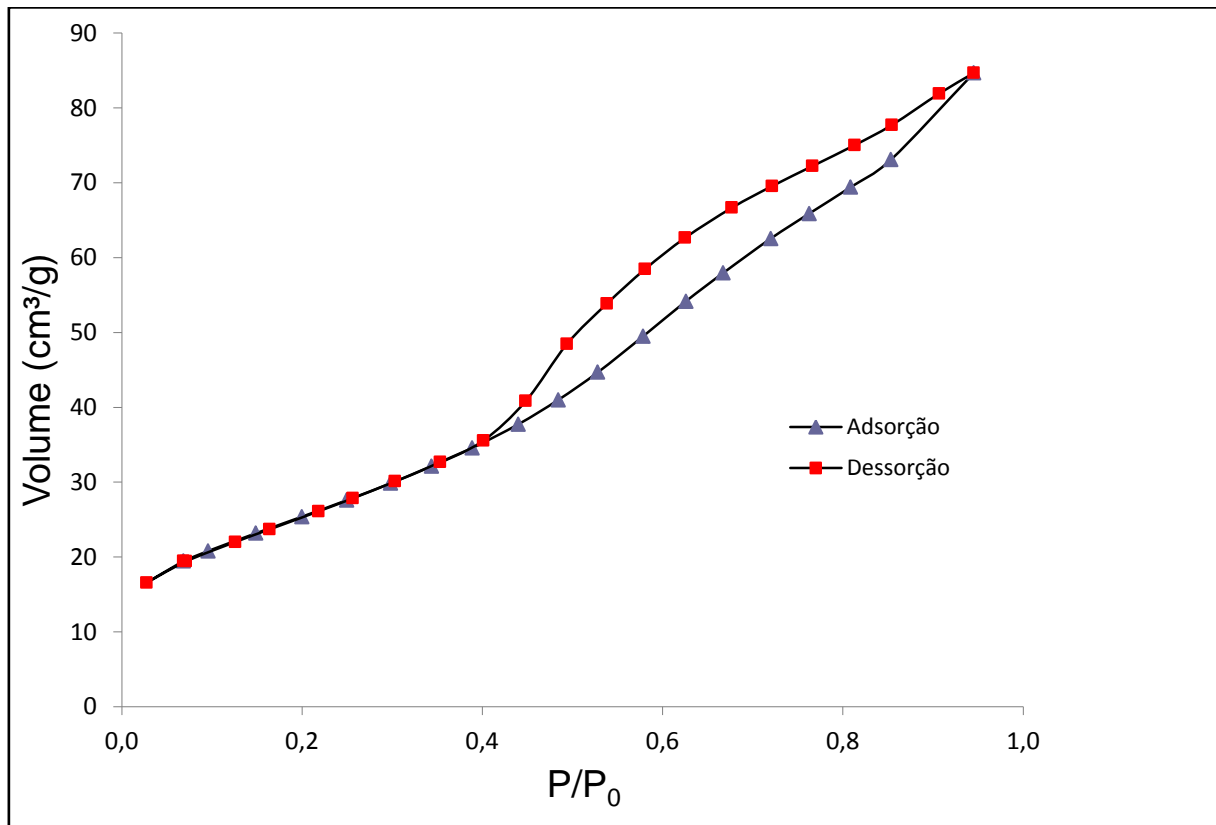




Figura 22 - Isoterma de adsorção/dessorção do catalisador B

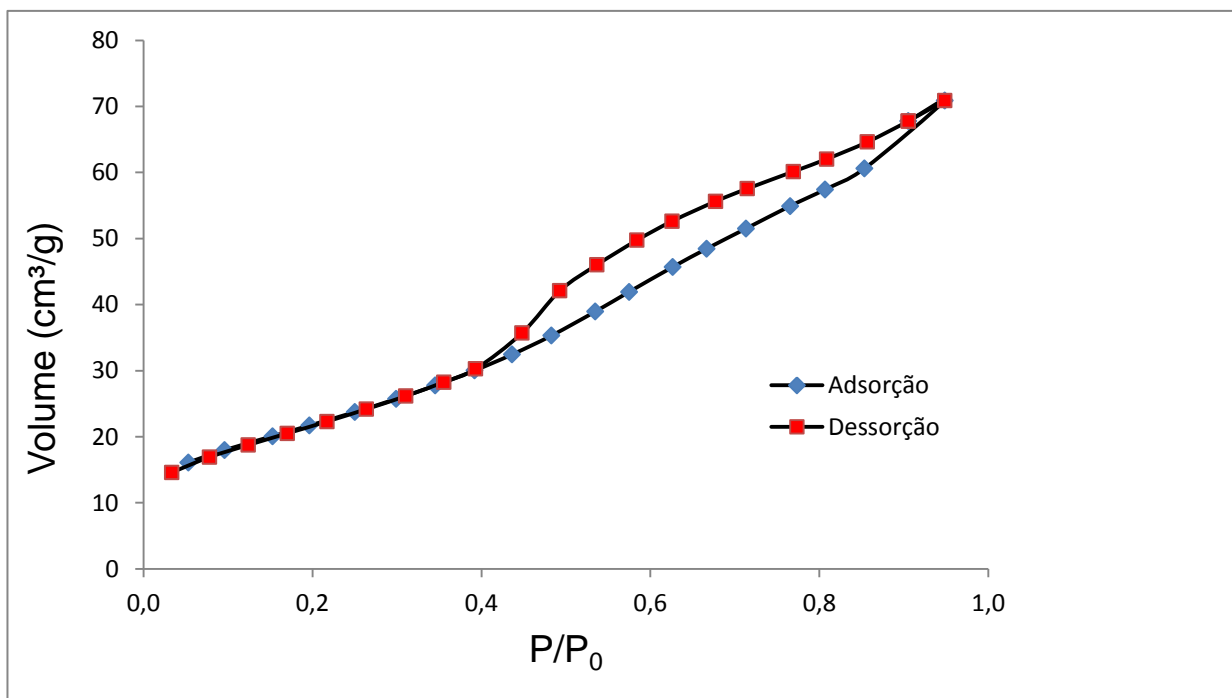


Figura 23 - Isoterma de adsorção/dessorção do catalisador C

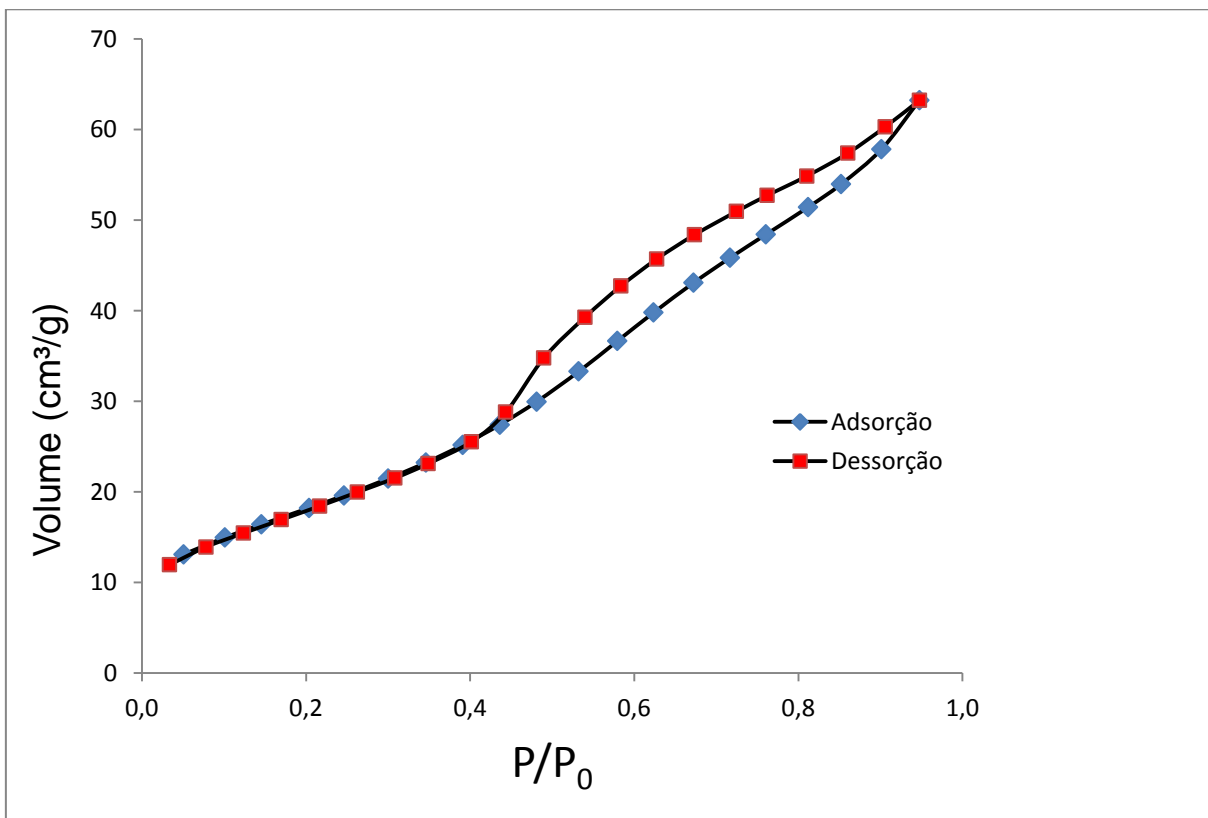




Figura 24 - Isoterma de adsorção/dessorção do catalisador D

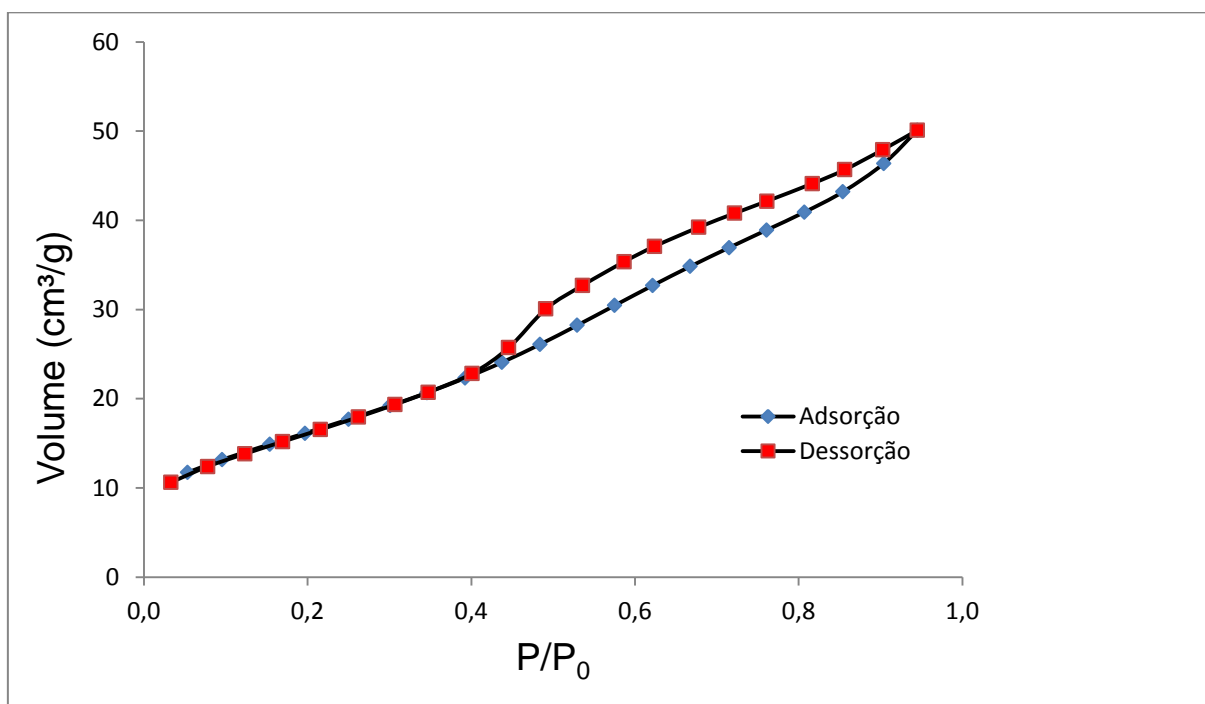


Figura 25 - Isoterma de adsorção/dessorção do catalisador E

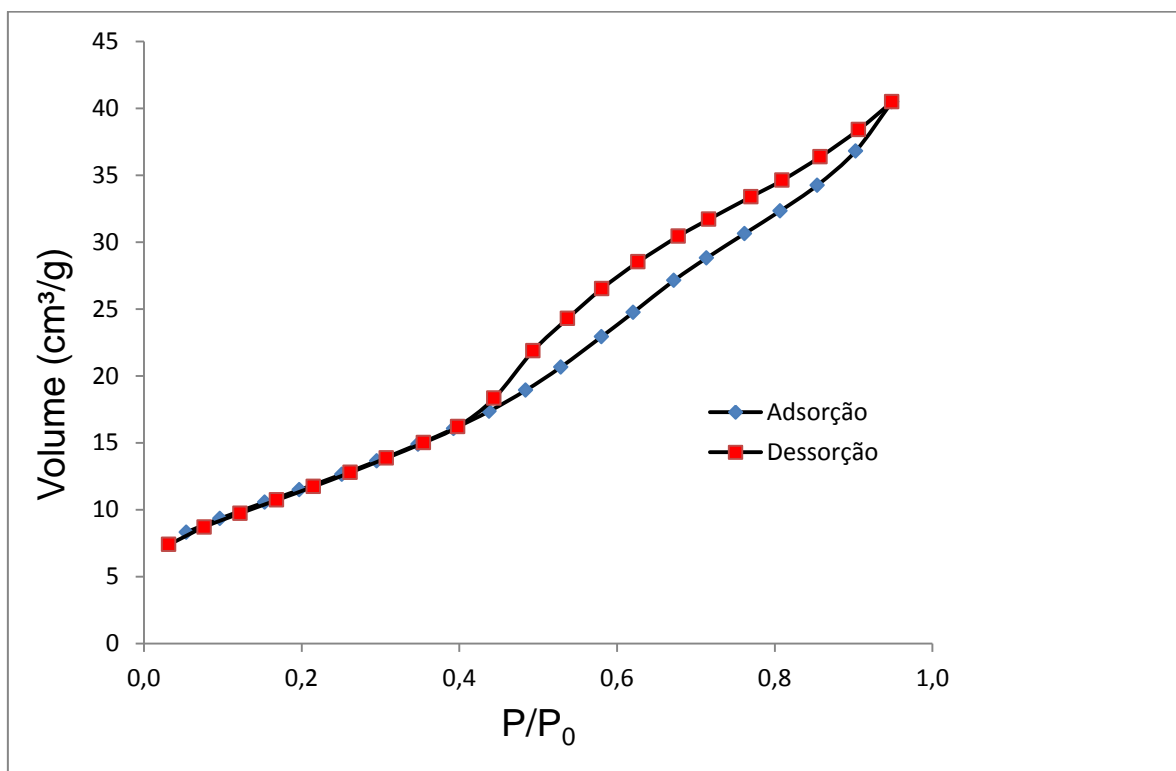




Figura 26 - Isoterma de adsorção/dessorção do catalisador F

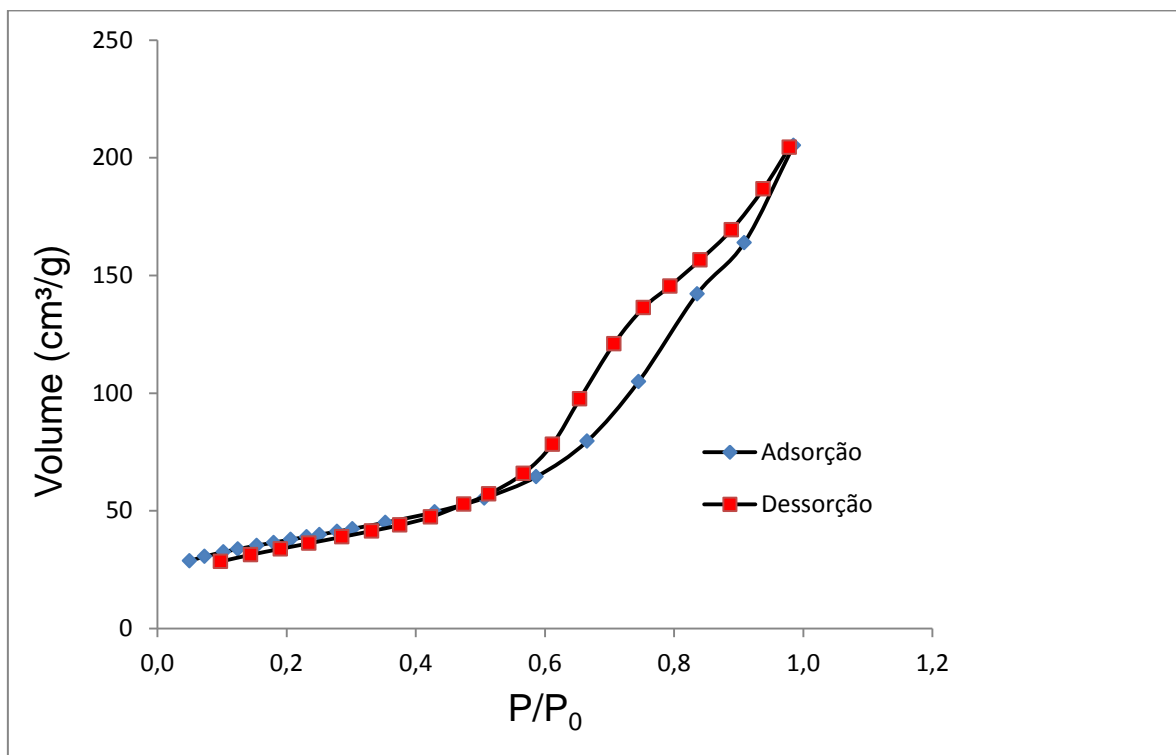


Figura 27 - Isoterma de adsorção/dessorção do catalisador G

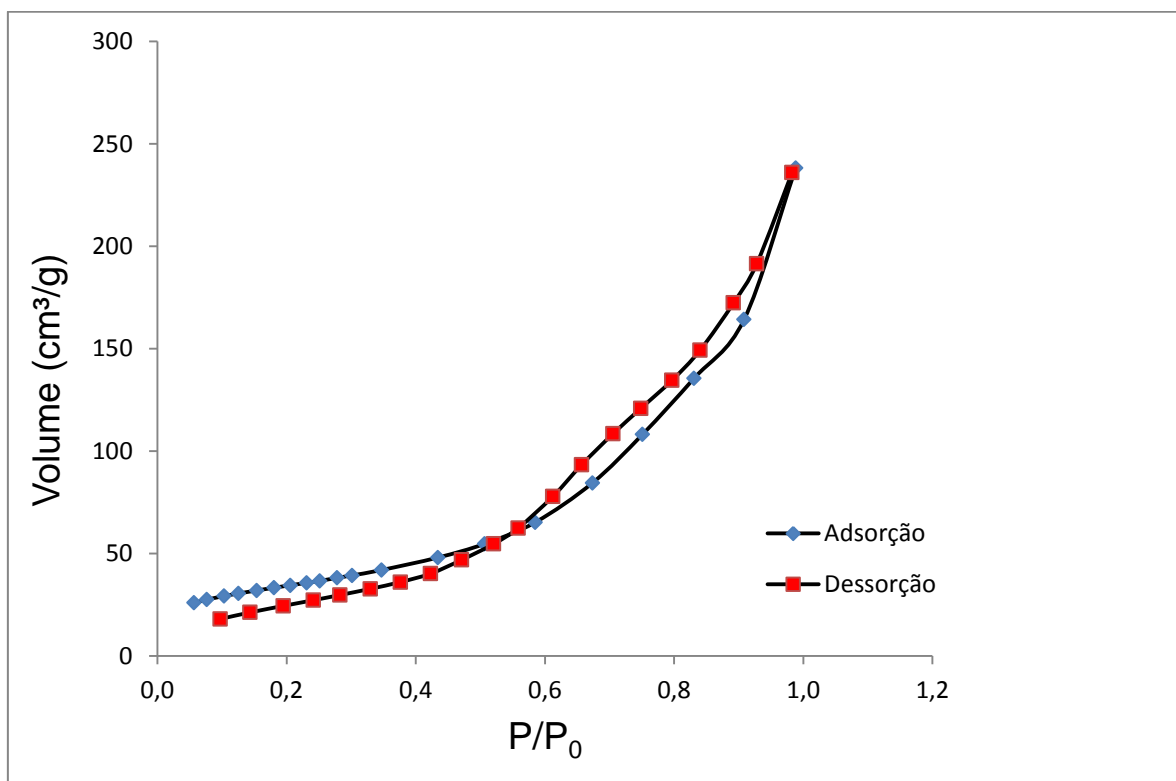
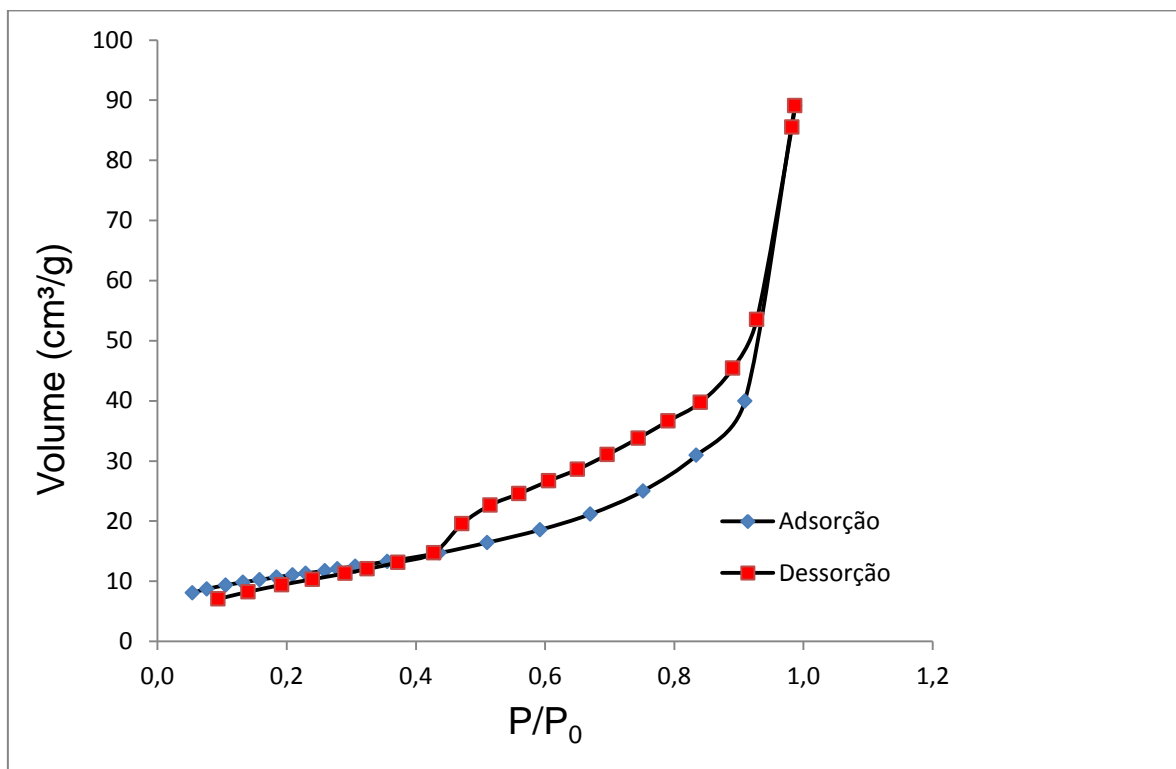




Figura 28 - Isoterma de adsorção/dessorção do catalisador I-2



Pelas figuras acima verifica-se que todos os catalisadores apresentaram isotermas do tipo IV, características de materiais mesoporosos (com poros de diâmetro entre 20 e 500 Å). A mesoporosidade dos catalisadores pode ser comprovada pelos diâmetros médios apresentados na Tabela 4.

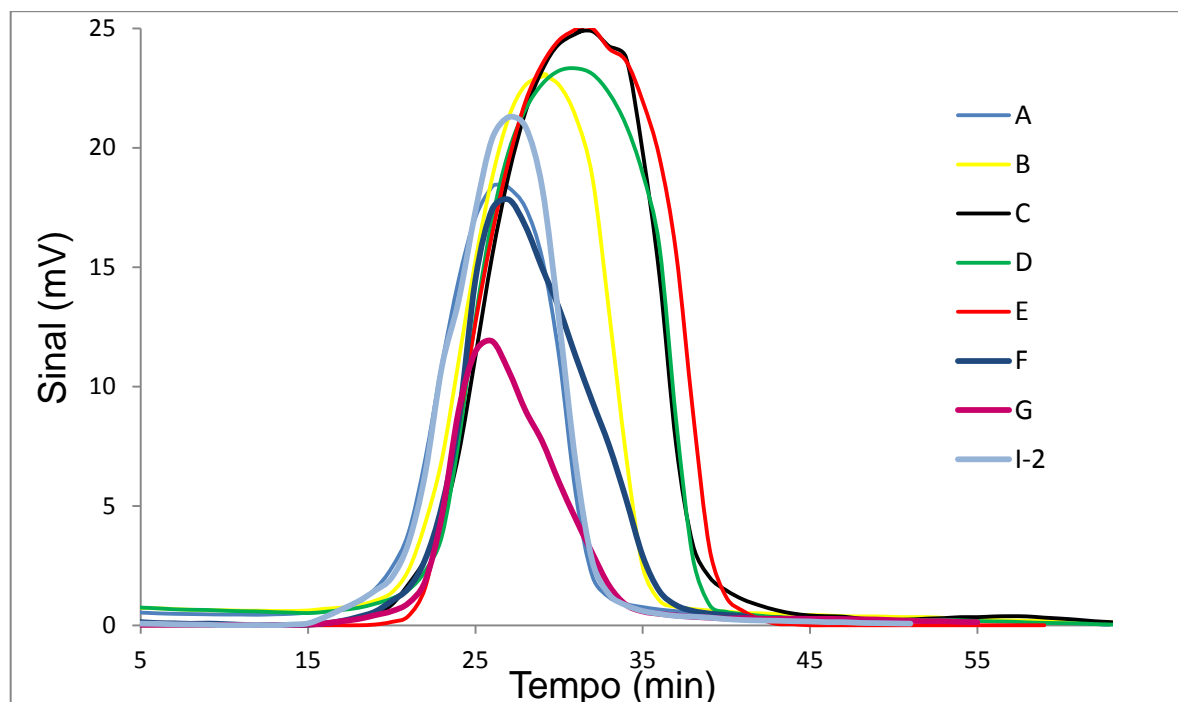
As isotermas presentes nas Figuras 26, 27 e 28 cruzaram, esse tipo de anomalia ocorre quando o nitrogênio utilizado nas análises não possui pureza necessária para a análise, dessa forma a ativação não ocorre de forma eficaz. A curva de dessorção possui valores maiores que a curva de adsorção, indicando que na hora da dessorção não apenas a amônia foi dessorvida, provavelmente algumas impurezas presentes nas amostras foram dessorvidas junto. A fase de ativação é muito importante nessa análise, e outros resultados dependem da mesma.



4.2.2 Redução à Temperatura Programada (TPR)

As curvas para todos os catalisadores em função do tempo estão presentes na Figura 29.

Figura 29 - Sinal em função do tempo para o método de redução a temperatura programada



A partir das curvas TPR, para os catalisadores impregnados (A a E) presente na Figura 29, é possível observar que tanto a altura dos picos quanto a área abaixo dos mesmos, tendem a aumentar de ordem gradativa. Isso se deve ao acréscimo progressivo na concentração de óxido de cobre (CuO), partindo de uma concentração teórica inicial de 30% de CuO em A, até uma concentração final de 70% em E. Isso caracteriza que quanto maior o perfil de redução, maior a quantidade de consumo de hidrogênio. Para os catalisadores sol-gel F, G e I-2, (todos com concentrações teóricas iguais ao catalisador C), as áreas abaixo da curva foram menores indicando um menor consumo de hidrogênio para a redução total dos catalisadores, como o método de síntese desses catalisadores foram diferentes do catalisador C, pode significar que na superfície dos mesmos já existia



Cu⁰ presente, justificando os valores de áreas menores e o menor consumo de hidrogênio para a redução total desses catalisadores. Os valores das áreas abaixo da curva podem ser vistos na Tabela 5, juntamente com os valores máximos de sinais e o tempo que foram encontrados.

Tabela 5 – Valores de sinais e tempo obtidos para cada pico no TPR

Catalisador	Sinal (mV)	Tempo (min)	Área dos picos (mV/min)
A	18,45	26,45	160,894
B	23,05	29,04	240,522
C	20,41	31,40	279,980
D	23,33	31	271,755
E	25,06	31,07	302,609
F	17,83	27	158,400
G	11,90	26	90,620
I-2	21,29	27	166,97

A Tabela 5, construída a partir das curvas do perfil de redução dos catalisadores, mostra que todos os catalisadores obtiveram seu pico máximo de redução em tempo muito próximos, o que pode confirmar que todos os catalisadores possuem características em comum, e era o esperado visto que todos tem a mesma composição.

Para definir da temperatura em que as hidrogenações iriam ocorrer foram observados em quais temperaturas seriam encontrados os valores máximos de sinal para cada catalisador. O gráfico da temperatura em função do sinal está representado na Figura 30 e os valores das temperaturas onde ocorrem o máximo de consumo de hidrogênio está na Tabela 6.



Figura 30 - Sinal em função da temperatura para o método de redução a temperatura programada

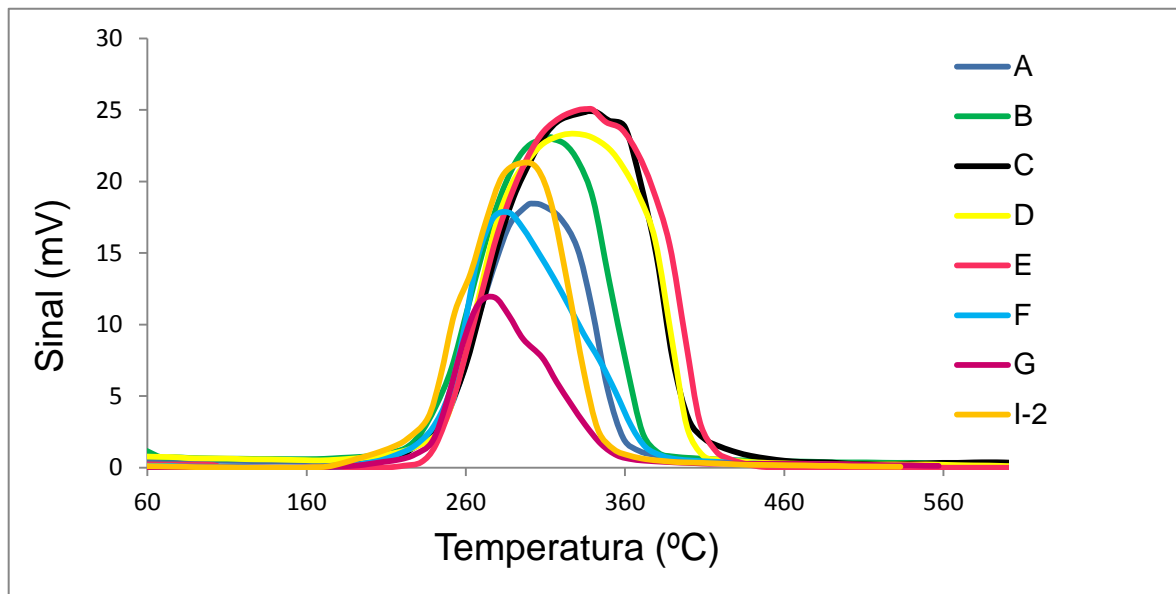


Tabela 6 - Valores de sinais e temperaturas obtidos para cada pico no TPR

Catalisador	Sinal (mV)	Temperatura (°C)
A	18,45	302
B	23,05	314
C	20,41	337
D	23,33	329
E	25,06	336
F	17,83	287
G	11,90	278
I-2	21,29	295

De acordo com a Figura 30 e a Tabela 6, percebe-se que os catalisadores apresentam picos de redução bem definido, com o máximo de redução entre 278 e 337 °C. Esses picos são característicos da redução do óxido de cobre. Na literatura



foram encontrados, picos de redução em diferentes temperaturas para o óxido de cobre puro: 435 °C (SCHMAL, 2011); 295 °C (HORNÉS et al., 2009); 231 °C (FIERRO et al., 1996). Essas diferenças ocorrem pois os perfis de redução dependem do método de preparo dos catalisadores e das condições experimentais empregadas nas análises (vazão e composição da corrente redutora, tamanho e formato do reator, tamanho e forma das partículas de catalisador, rampa de aquecimento, entre outras). Portanto, não é possível comparar as temperaturas dos picos de redução com os da literatura.

4.2.3 Análise com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Por meio da microscopia eletrônica de varredura é possível observar importantes características morfológicas dos catalisadores em estudo, como exemplo, porosidade, irregularidade superficial, topografia entre outros (SCHMAL, 2011). As Figuras 31 a 38, abaixo, retratam tais características para as cinco amostras dos catalisadores em estudo.

Figura 31- MEV do catalisador A nas ampliações de 200, 1000, 2000, 5000, 10.000 e 15.000 vezes.

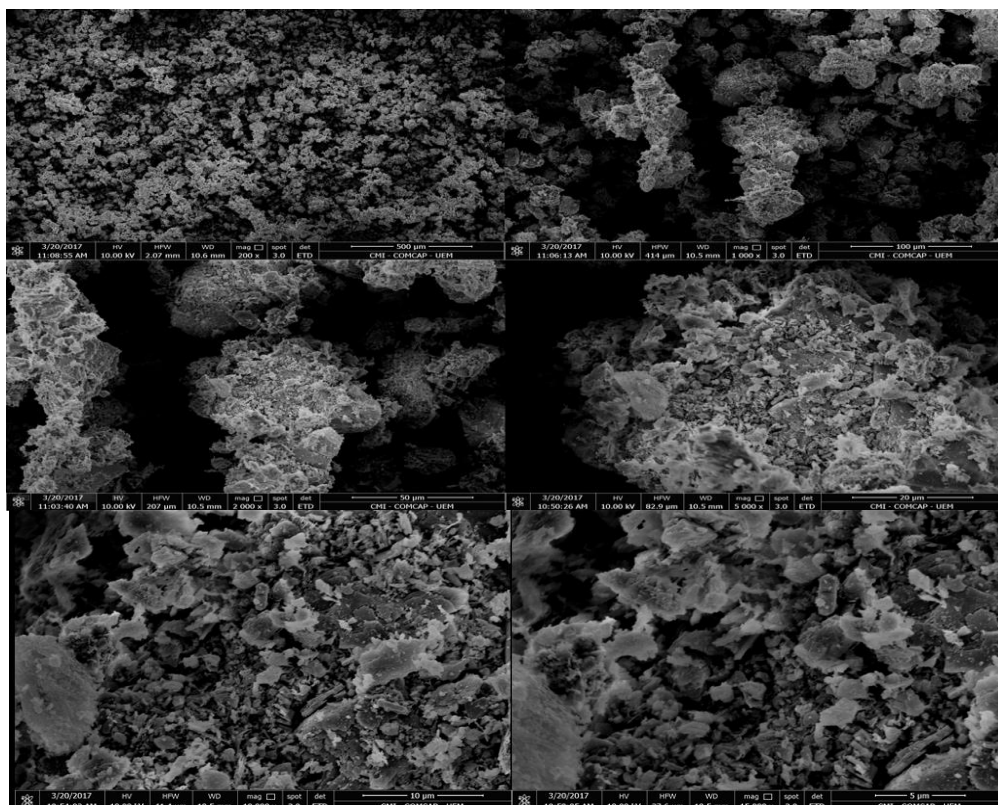




Figura 32 - MEV do catalisador B nas ampliações de 200, 1000, 2000, 5000, 10.000 e 15.000 vezes.

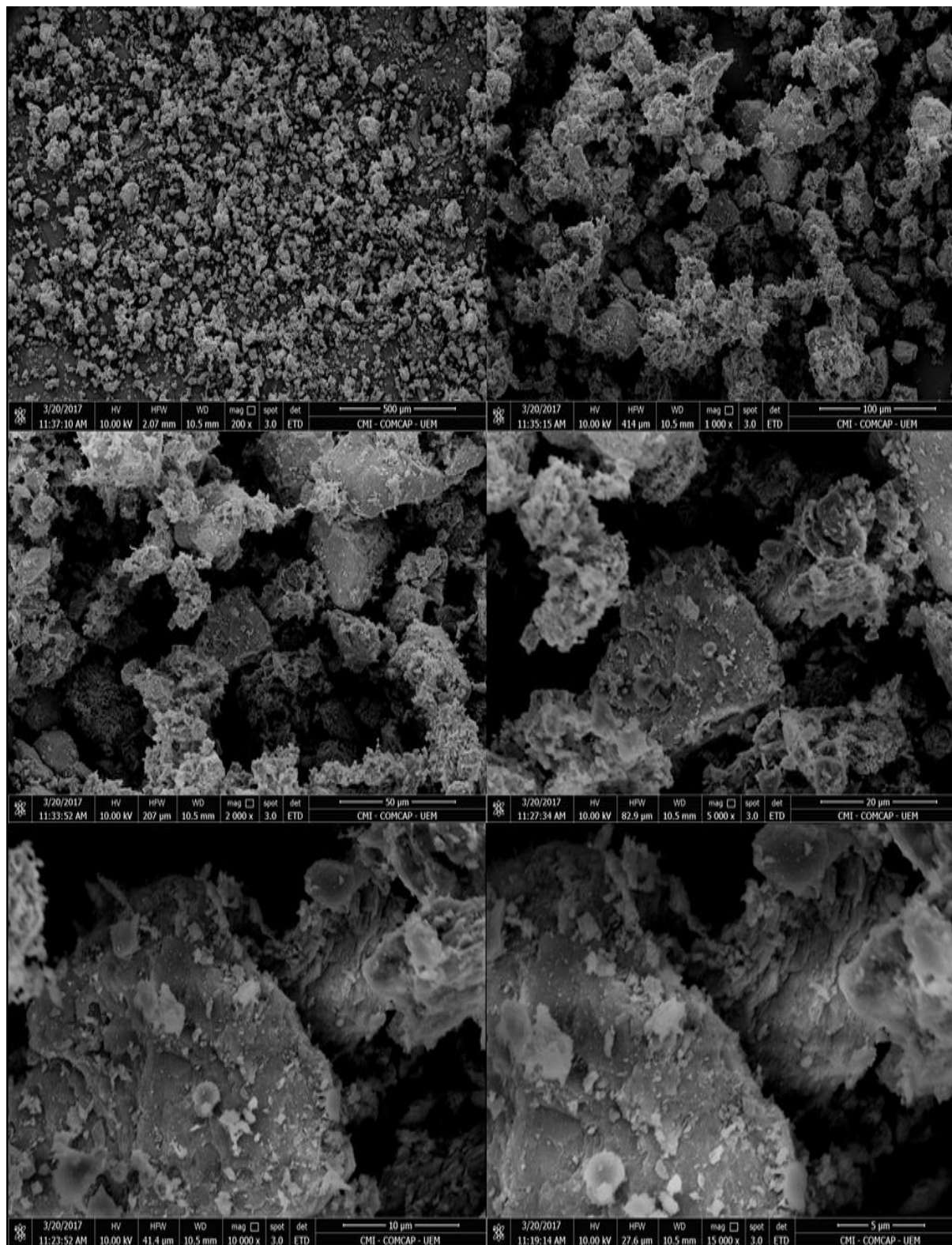




Figura 33 - MEV do catalisador C nas ampliações de 200, 1000, 2000, 5000, 10.000 e 15.000 vezes.

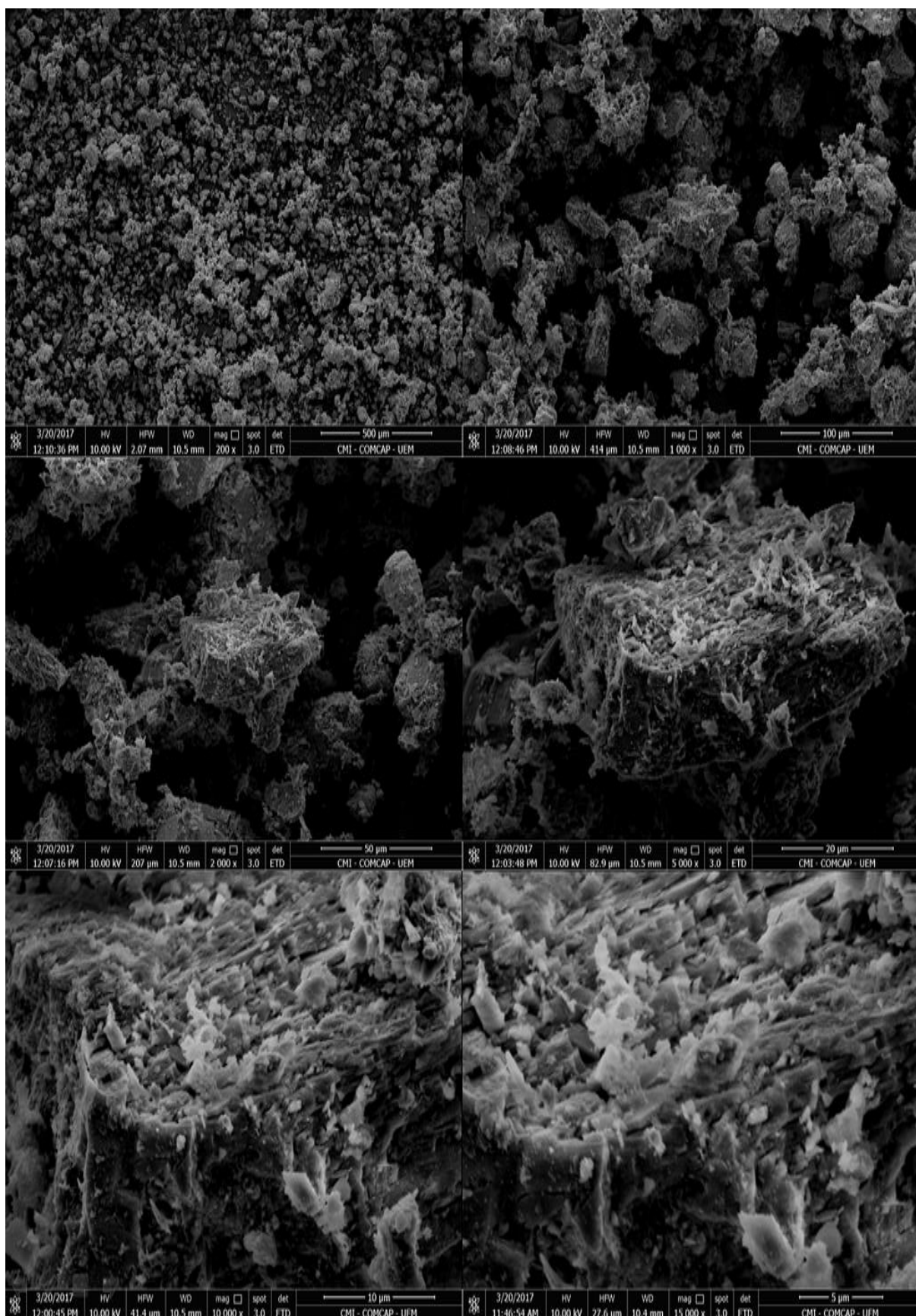




Figura 34 - MEV do catalisador D nas ampliações de 200, 1000, 2000, 5000, 10.000 e 15.000 vezes

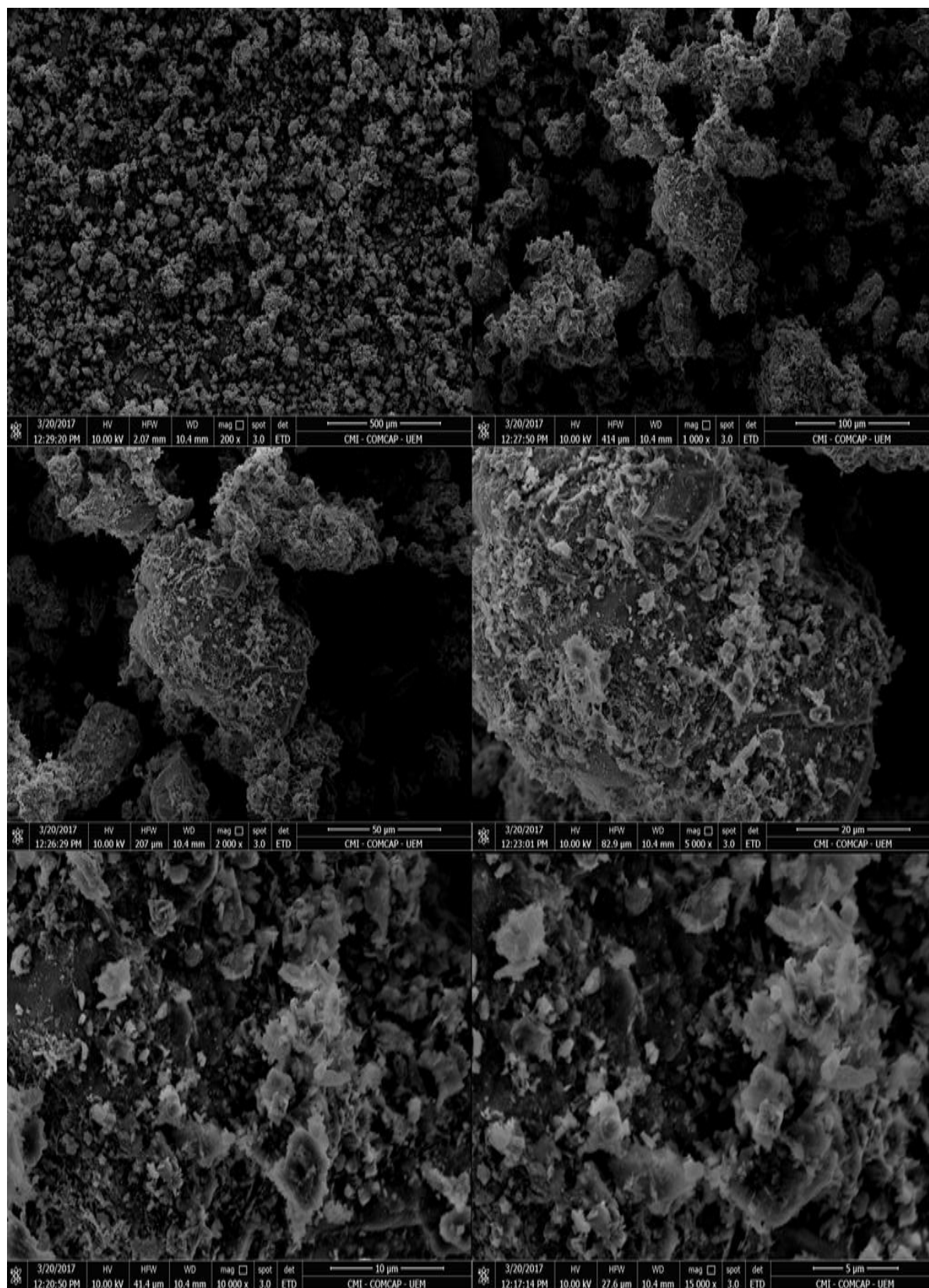




Figura 35 - MEV do catalisador E nas ampliações de 200, 1000, 2000, 5000, 10.000 e 15.000 vezes

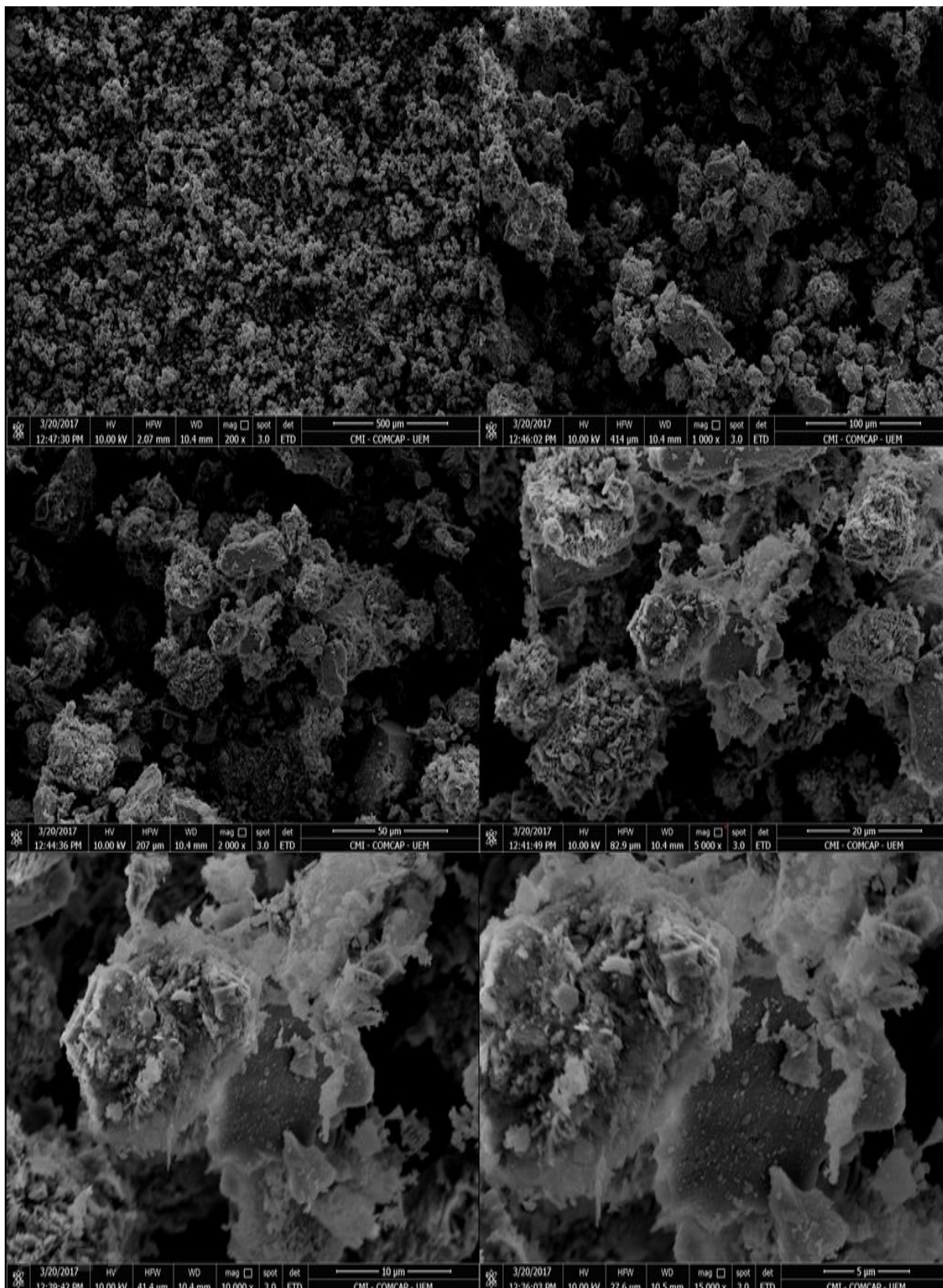




Figura 36 - MEV do catalisador F nas ampliações de 200, 1000, 2000, 5000, 10.000 e 15.000 vezes

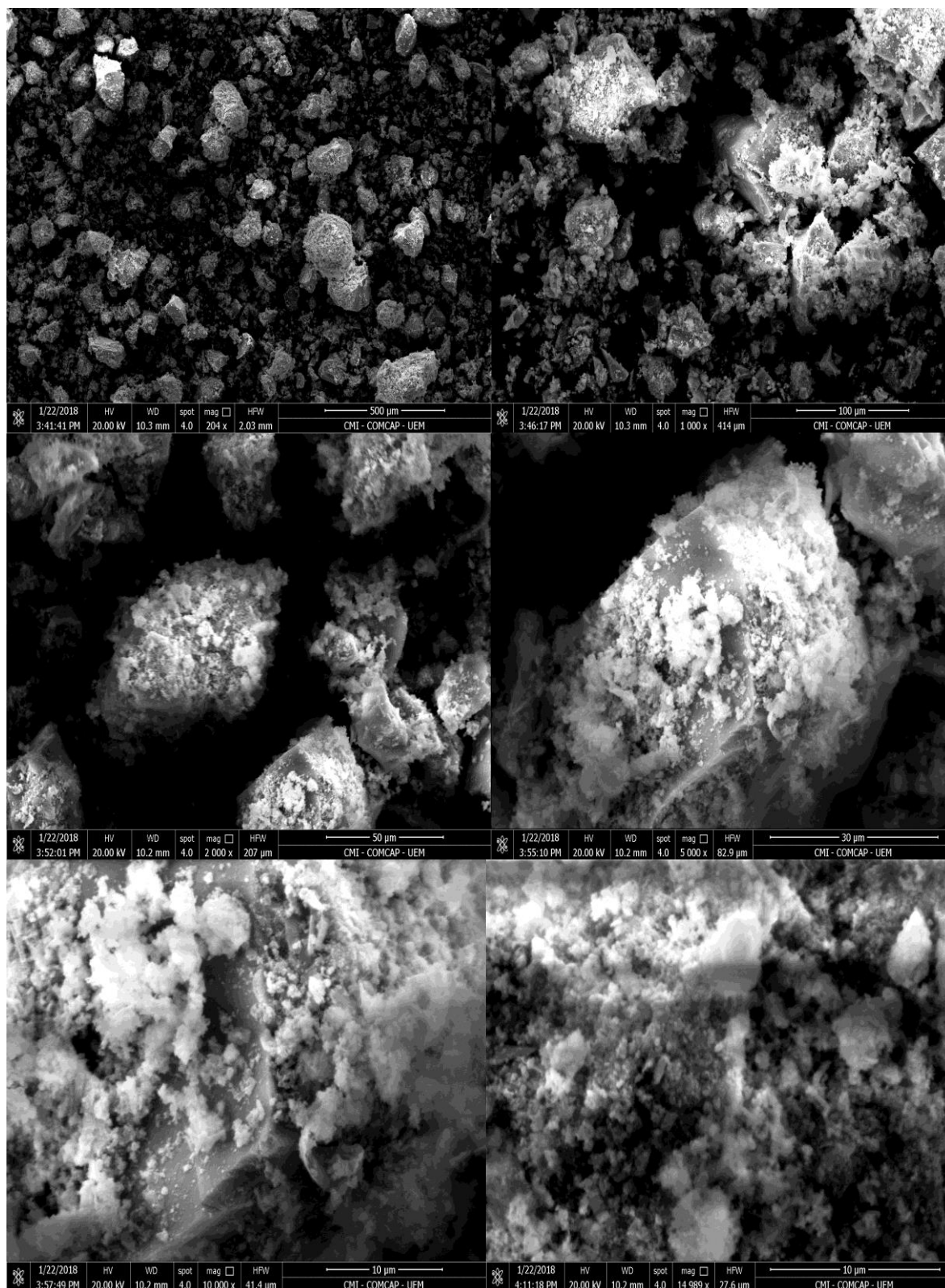




Figura 37 - MEV do catalisador G nas ampliações de 200, 1000, 2000, 5000, 10.000 e 15.000 vezes

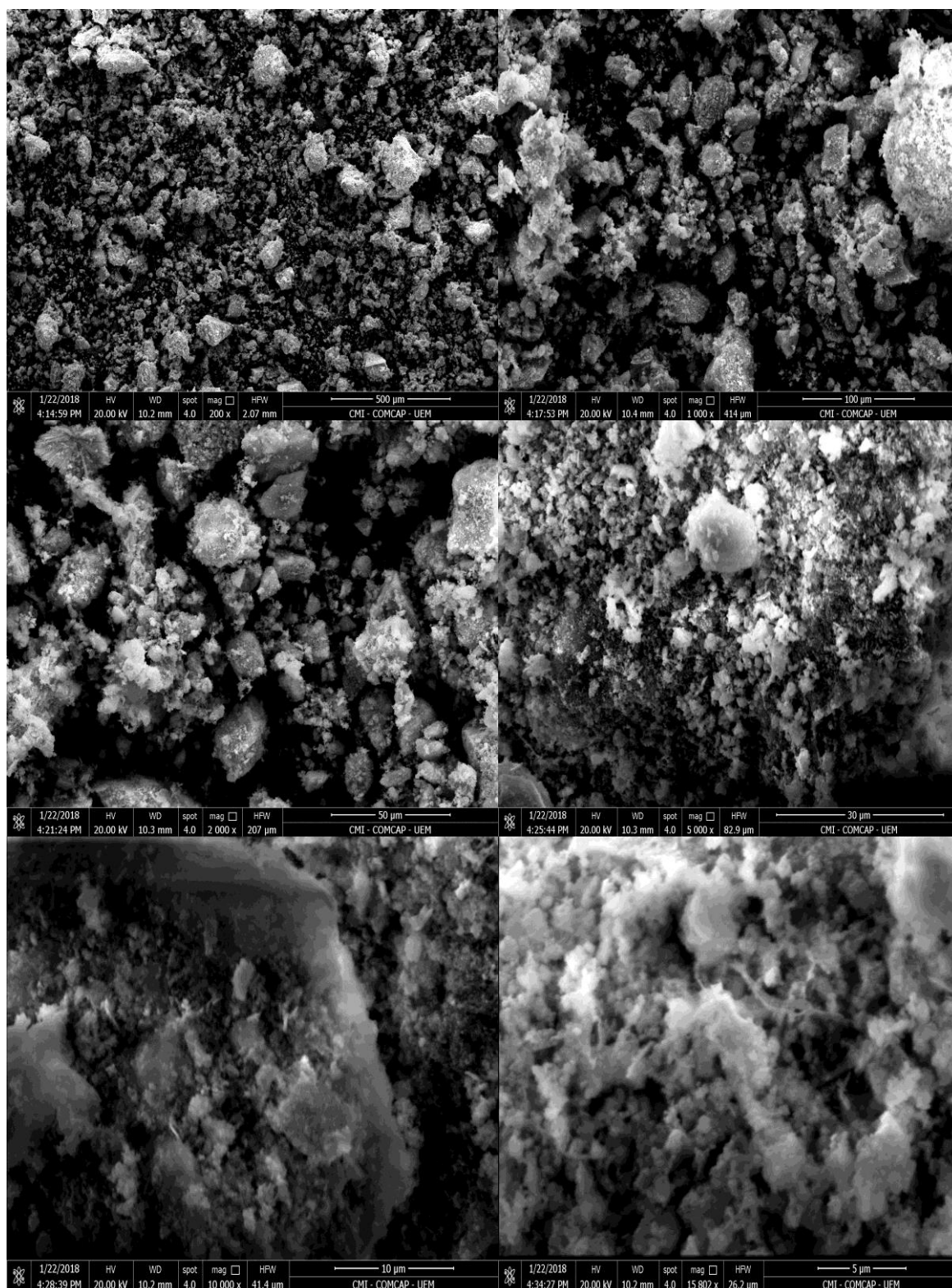
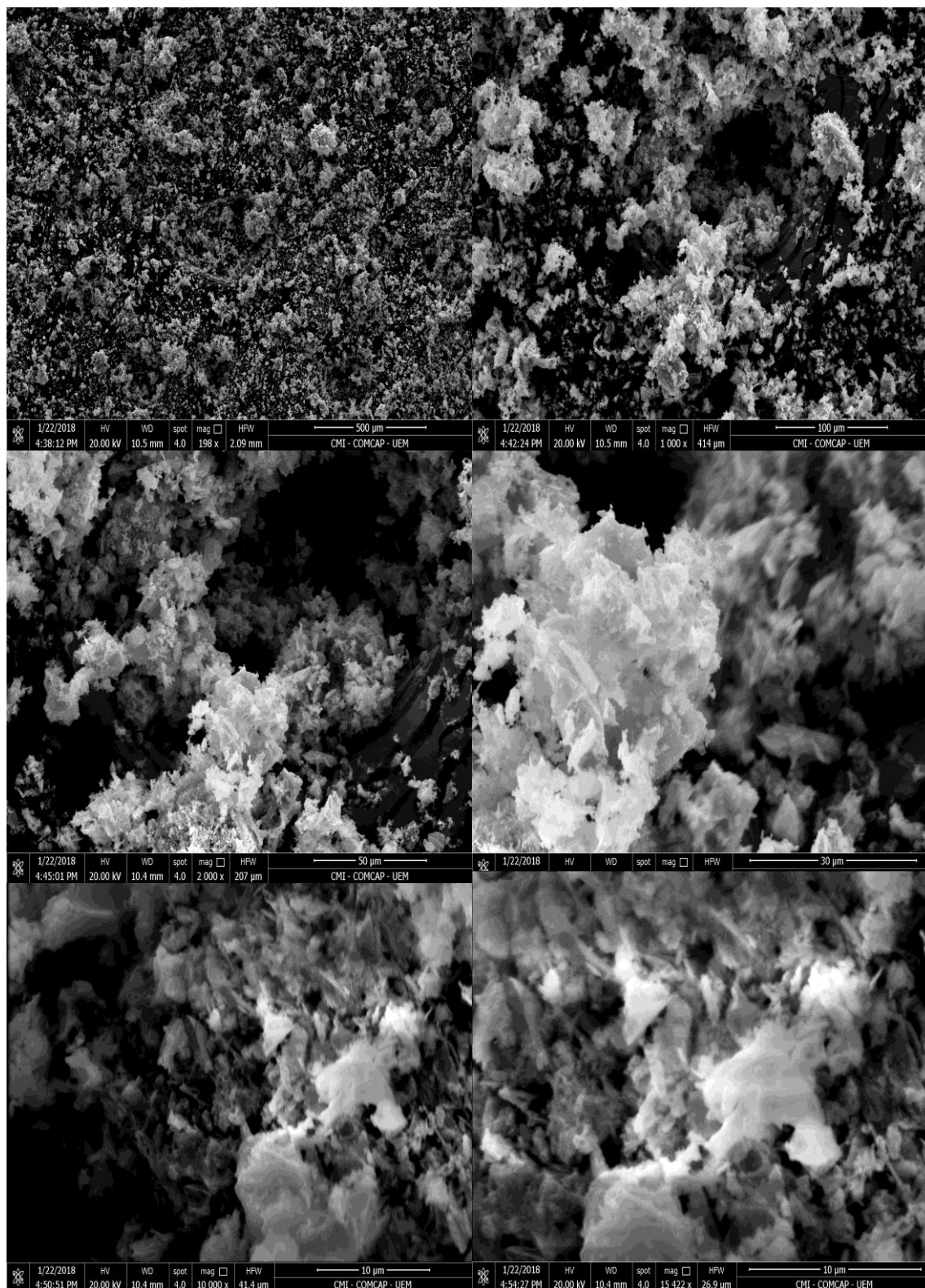




Figura 38 - MEV do catalisador I-2 nas ampliações de 200, 1000, 2000, 5000, 10.000 e 15.000 vezes





Por meio das Figuras 31 a 38, percebe-se que os catalisadores em análise, de modo geral, apresentam uma superfície muito irregular e porosa. Contudo, à medida que a concentração de óxido de cobre aumenta e a de alumina diminui, (Figuras 31 a 35) ocorre um alisamento na superfície, com a formação de regiões mais lisas e homogêneas, principalmente quando se comparam as imagens de maior magnificação dos diferentes catalisadores.

Para os catalisadores sol-gel (Figuras 36 a 38) essas mesmas características são predominantes, pois, também apresentam uma superfície rugosa, irregular e porosa, porém não é encontrado regiões em que a superfície se apresente de forma homogênea.

Todos os catalisadores apresentam superfície com formas desorganizadas, irregulares e porosas, mas nenhum apresenta caráter lamilar.

Além disso, é possível verificar nas figuras, regiões com diferentes tonalidades de cinza, o que provavelmente se deva a discrepâncias, localizadas, nas concentrações de óxido de cobre e alumina, visto que, na microscopia eletrônica de varredura as diferenças de contrastes, representadas aqui por diferenças na coloração, estão relacionadas aos elétrons retroespalhados, que por sua vez, estão diretamente correlacionados com o número atômico do material atingido pelo feixe de elétrons (SCHMAL, 2011).

4.2.4 Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA)

A Tabela 7 apresenta as composições e as razões mássicas dos componentes presentes em todos os catalisadores sintetizados. As porcentagens e frações são expressas na forma mássica.



Tabela 7 – Composições reais dos catalisadores

Catalisador	% CuO teórica	%CuO real	%Al ₂ O ₃ teórica	%Al ₂ O ₃	Razão CuO/Al ₂ O ₃
A	30	32,60	70	57,13	0,57
B	40	38,81	60	49,57	0,78
C	50	49,81	50	43,80	0,88
D	60	58,79	40	34,76	1,69
E	70	69,93	30	24,49	2,86
F	50	38,67	50	44,36	0,87
G	50	38,21	50	47,31	0,81
I-2	50	44,77	50	44,02	1,02

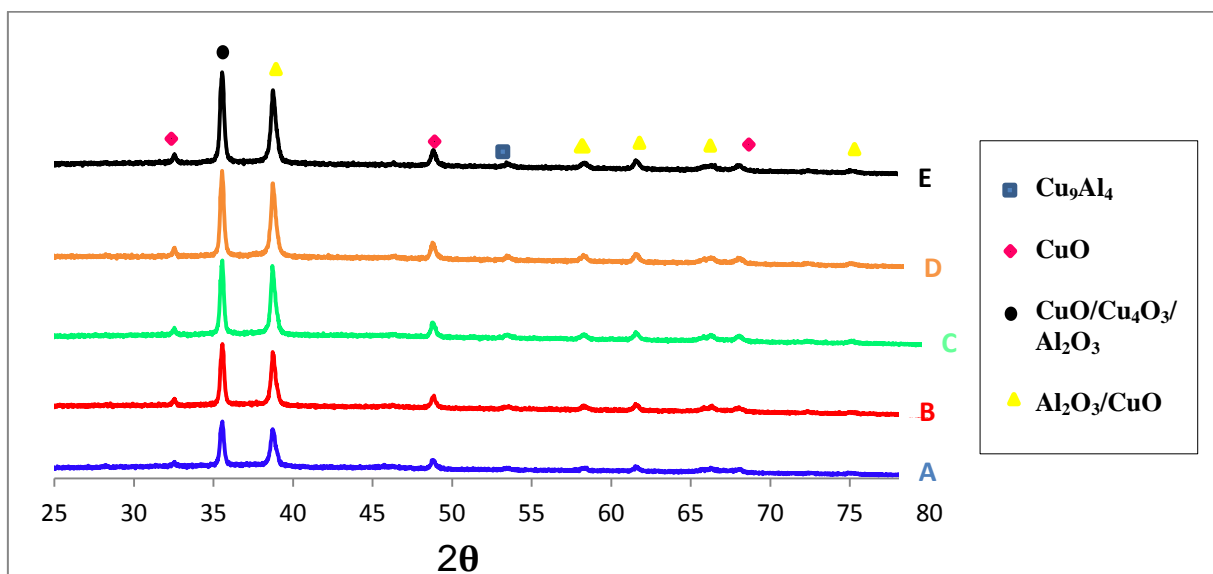
Analisando os dados da Tabela 7, percebe-se que as concentrações de óxido de cobre e alumina para os catalisadores impregnados (A a E) e para o catalisador sol-gel combustão (I-2), ficaram muito próxima dos valores teóricos pretendidos. Os catalisadores sol-gel convencional (F e G) apresentaram valores mais distantes do teórico, principalmente em relação ao óxido de cobre. Porém ao analisarmos os catalisadores C, F, G e I-2 que possuem a mesma concentração teórica, vemos que o valor da razão mássica CuO/Al₂O₃ são bem próximos.

4.2.5 Difração de Raios X (DRX)

Para a caracterização da cristalinidade das fases e das estruturas presentes nos catalisadores, foi realizada a difração de raios X dos mesmos. A Figura 39 representa o difratograma de raios X.



Figura 39 - Difratoograma de raios X, para os cinco catalisadores impregnados



Através da Figura 39 observa-se a presença de quatro fases distintas: CuO, CuO/Cu₄O₃/Al₂O₃, Al₂O₃/CuO e Cu₉Al₄. A presença de CuO já era esperado, visto que o mesmo é produto da calcinação do nitrato de cobre. Contudo, ao contrário do esperado não foi possível identificar uma fase contendo apenas alumina (Al₂O₃) ou se apresentava estava como uma fase amorfa ou totalmente dispersa nos catalisadores.

Os picos apresentados são intensos indicando uma alta cristalinidade e os picos que apresentam presença de óxido de cobre são aumentados conforme aumenta sua concentração no catalisador confirmando o aumento da cristalinidade devido a presença do óxido de cobre, não é possível observar os picos que diminuem com a diminuição da concentração alumina porque a mesma não foi encontrada em fase pura.

Em um trabalho realizado por MOREIRA, et al. (2014) com catalisador de Cu/Al₂O₃ preparados também por impregnação úmida, foram encontrados picos



característicos de óxido de cobre nas mesmas regiões dos catalisadores representados na Figura 38, quanto a alumina, foi encontrada em fase pura em regiões que ela se apresenta na mesma fase do óxido de cobre nas amostras analisadas.

Não foi possível analisar os difratogramas dos catalisadores sol-géis, porque o equipamento não estava operando.

4.2.6 Análise dos sítios ácidos fracos, método TPD.

As análises dos sítios ácidos fracos foram realizadas somente nas amostras sintetizadas pelo método da impregnação úmida (A a E), pois o equipamento estava inoperante, dessa forma não foi possível analisar as amostras de sol-gel.

As Figuras 40 e 41 representam a obtenção do sinal em função do tempo e da temperatura de análise, respectivamente.

Figura 40 - Sinal em função do tempo para os catalisadores impregnados

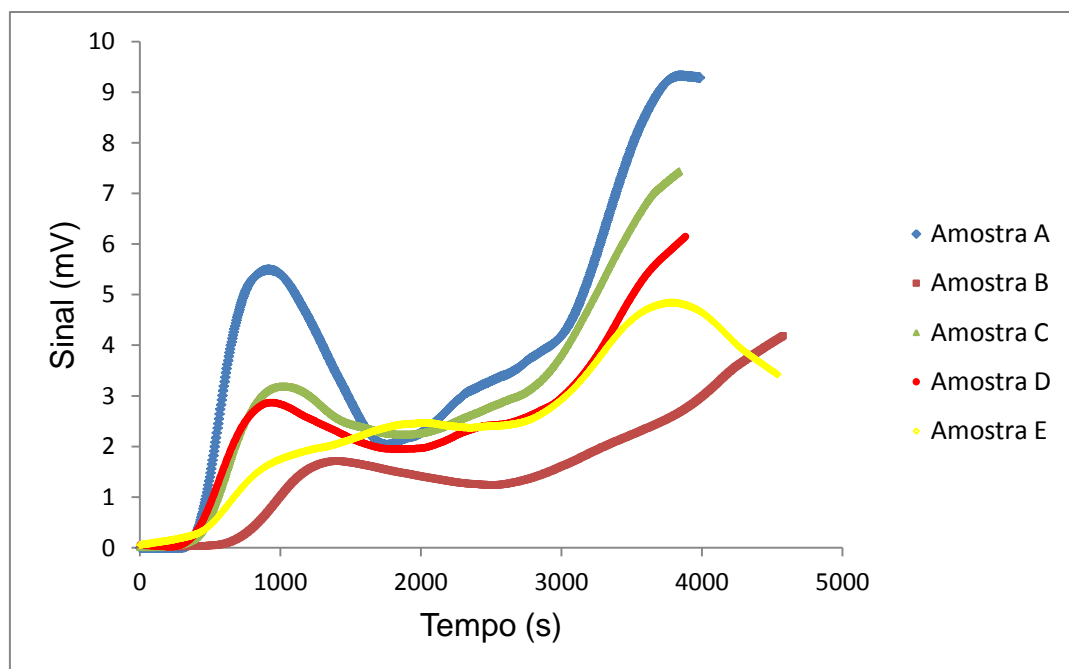
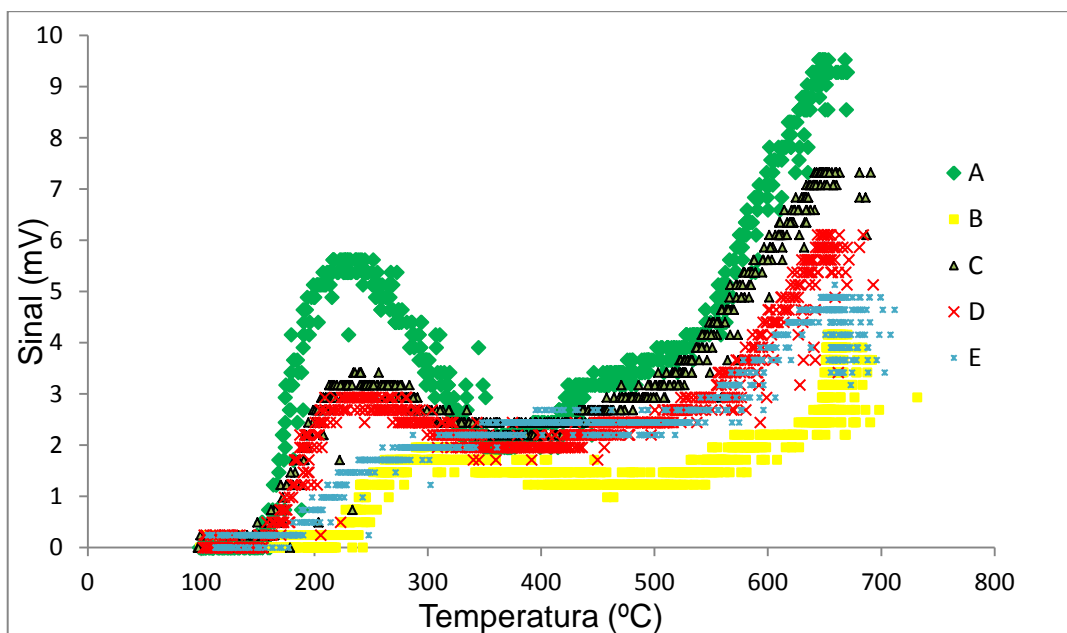




Figura 41 - Sinal em função da temperatura para os catalisadores impregnados



A Figura 40 representa as áreas dos picos ácidos em função do tempo de análise, tornando possível observar que conforme aumenta-se a concentração de alumina, aumenta a área do pico, visto que a acidez da amostra é proveniente da alumina, esse comportamento era o esperado. Para a amostra B que deveria possuir a segunda maior área, não é observado esse comportamento, porém a Figura 41 mostra que sua temperatura de dessorção está na mesma região que os outros catalisadores que também é a região característica desse catalisador de acordo com LEISTNER et al. (2017).

Na Figura 40 observa-se, inicialmente que ocorre um aumento do sinal com o aumento da temperatura até um valor máximo ser atingido e então o sinal começa a diminuir até um valor mínimo próximo a temperatura de 400°C, onde o mesmo volta a aumentar superando a temperatura de 700°C. Precisamos levar em consideração que os valores de sinais obtidos para temperaturas superiores a 400°C, podem não retratar a realidade, dado que, a calcinação do mesmo foi realizada a esta temperatura e, portanto temperaturas maiores podem promover o desprendimento de substâncias presentes no catalisador que diferem da amônia utilizada, gerando um sinal falso no aparelho e não podendo ser confirmado como sinal falso, porque o equipamento utilizado não está acoplado a um espectrômetro de massas.



As análises foram realizadas apenas para os sítios ácidos fracos, visto que os mesmos ocorrem a temperaturas mais baixas (abaixo da temperatura de calcinação de 400°C) esse tipo de análise é permitida, visto que a utilização desse catalisador está restrita a temperaturas inferiores a 400°C, uma vez que a temperatura das reações de hidrogenação é de 325°C, dessa forma os sítios ácidos fortes não significativamente nas reações.

A Tabela 8 representa os valores das áreas dos sítios e sua acidez e é possível observar que o tamanho dos picos e, por conseguinte a acidez tende a diminuir à medida que a concentração de alumina decresce, visto que, é a alumina a grande responsável por conferir acidez ao catalisador. Contudo, observa-se também, que a amostra B não segue essa tendência, o que provavelmente se deve a impurezas presentes na mesma ou a algum erro experimental aleatório que afetou o resultado.

Tabela 8 – Valor da acidez dos catalisador

Amostra	Área de sítio fraco (mV*s)	Acidez (mmolNH ₃ /g de cat.)
A	3.678,28	0,0462
B	1.479,47	0,0175
C	1.787,64	0,0228
D	1.748,76	0,0218
E	1.369,12	0,0172

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

4.3.1 Índice de iodo.



O índice de iodo está relacionado com o grau de insaturação de óleos e gorduras, servindo como parâmetro para estimação do mesmo. Observa-se que quanto maior o índice de iodo, mais insaturada é a gordura ou o óleo, utilizado.

O índice de iodo é determinado pela equação 2:

$$I = \frac{(B-A) \cdot 12,69 \cdot C}{M}$$

Equação 2

Onde:

B = média do volume em mililitros da solução de tiosulfato de sódio utilizada no branco;

A = média do volume em mililitros da solução de tiosulfato de sódio utilizada na amostra;

C = concentração da solução de tiosulfato (mol/L);

M = massa da amostra em gramas.

Na Tabela 9, é possível observar o índice de iodo para as reações, com os oito catalisadores estudados, para o biodiesel hidrogenado sem catalisador e para ele sem ser hidrogenado.

Tabela 9- Índice de iodo.

Amostra	($B_{\text{médio}}/M$)_{médio} (ml/g)	(A/M)_{médio} (ml/g)	Índice de iodo
A	144,492	114,16	38,49
B	153,899	119,79	43,28
C	149,508	127,93	27,38
D	154,330	113,10	52,32
E	153,971	110,30	55,42
F	151,923	130,00	27,82
G	146,296	133,71	15,97
I-2	141,071	115,36	32,62



BIO*	156,0648	73,88	104,29
BIO**	146,296	66,67	101,04
Branco***	V_{médio}=	39,5 ml	

* Biodiesel não hydrogenado ** Biodiesel hydrogenado

*** Branco, titulação sem amostra

Da tabela 9, é possível observar, que o menor índice de iodo ocorreu na amostra G, sugerindo que o catalisador sintetizado pelo método sol-gel convencional (50% CuO e 50% Al₂O₃), foi o que melhor hydrogenou o biodiesel, seguido dele o catalisador C, F e I-2 tiveram os menores valores de índice de iodo.

Levando em consideração os custos dos métodos de sínteses e tempo de obtenção do produto final, vale ressaltar que é muito conveniente a utilização do catalisador I-2 e C, pois ambas sínteses são bem mais econômicas. Se a prioridade for uma síntese rápida e eficiente à utilização do catalisador I-2 é o mais viável.

Por fim, vale a pena ressaltar que o índice de iodo se trata de uma medida indireta das insaturações presentes no biodiesel, por isso tal método será comparado com o próximo item 4.3.2 – Cromatografia Gasosa, para validar seus resultados.

4.3.2 Cromatografia Gasosa

Os cromatogramas obtidos estão representados nas Figuras 42 a 51.

Figura 42 - Cromatograma do biodiesel não hydrogenado

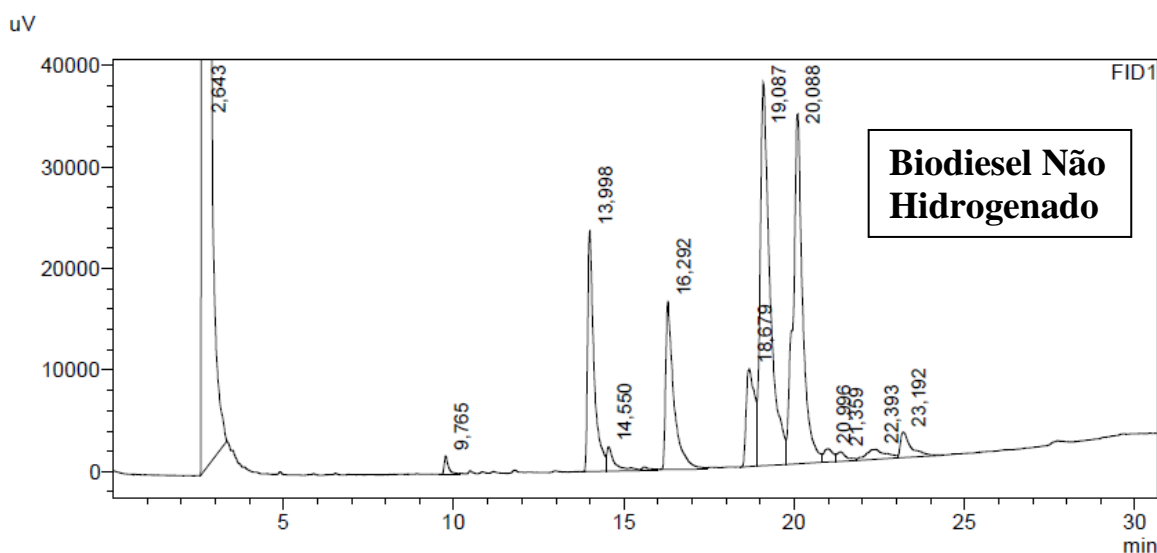




Figura 43 - Cromatograma do biodiesel hidrogenado

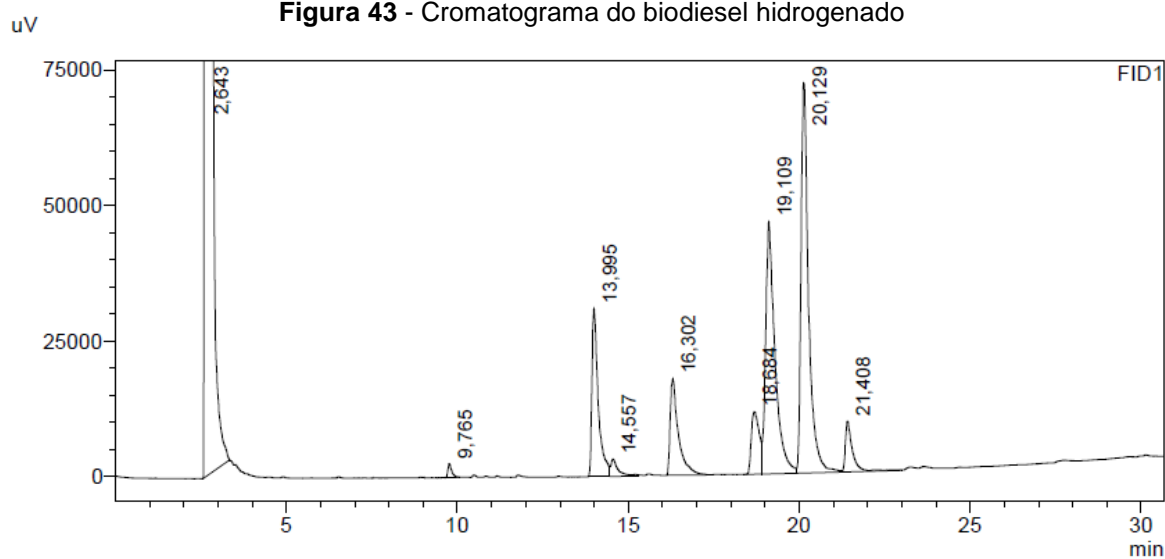


Figura 44 - Cromatograma da amostra A

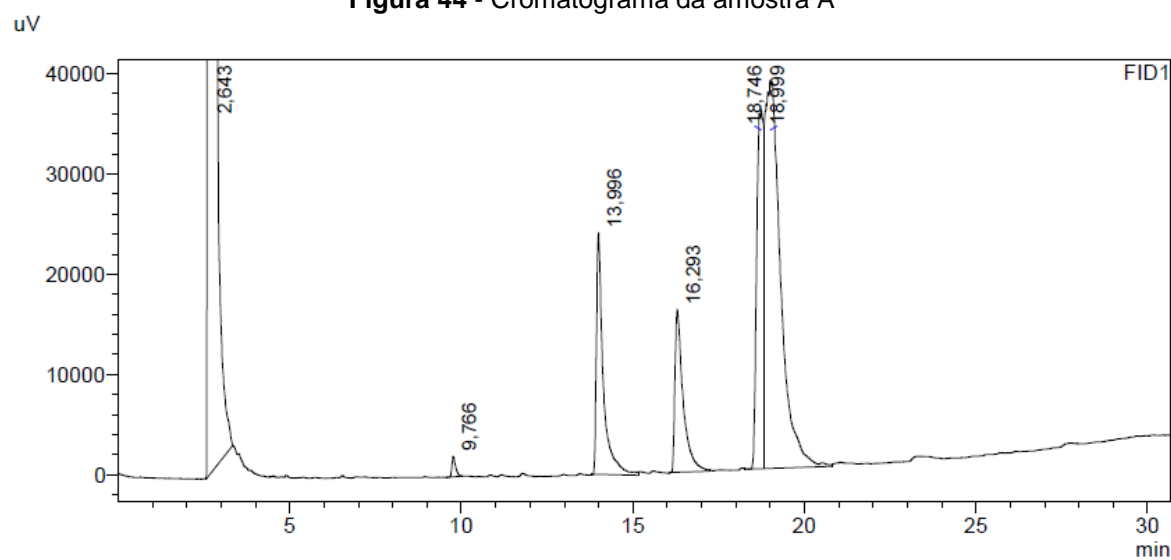


Figura 45 - Cromatograma da amostra B

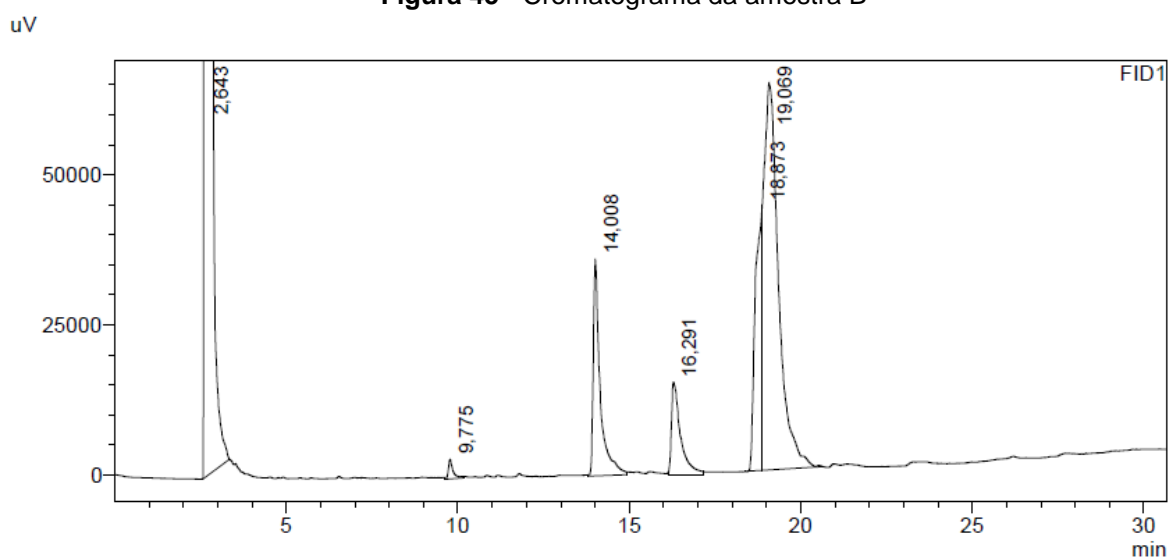




Figura 46 - Cromatograma da amostra C

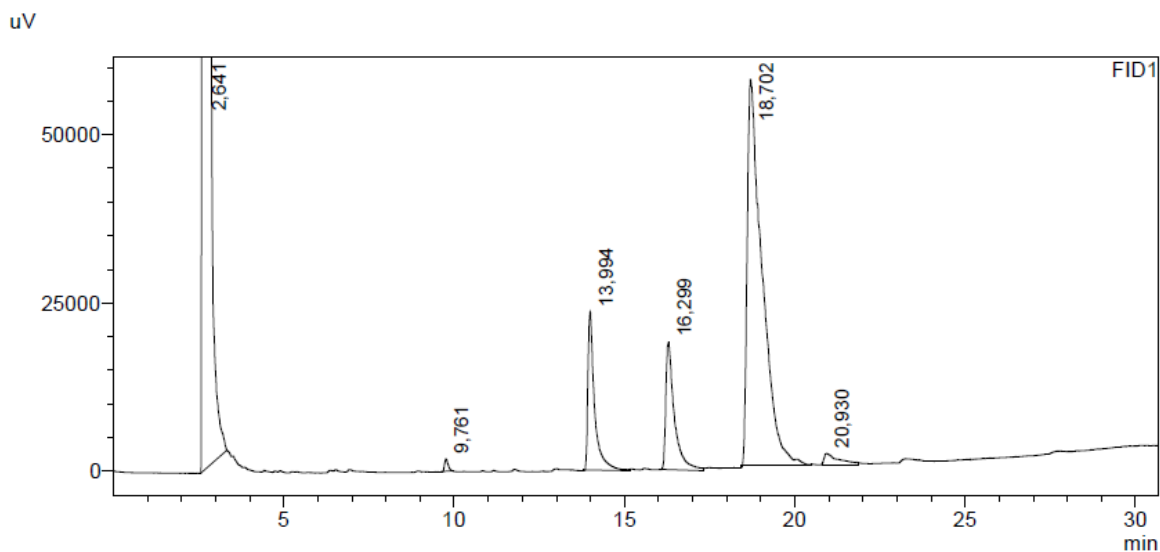


Figura 47 - Cromatograma da Amostra D

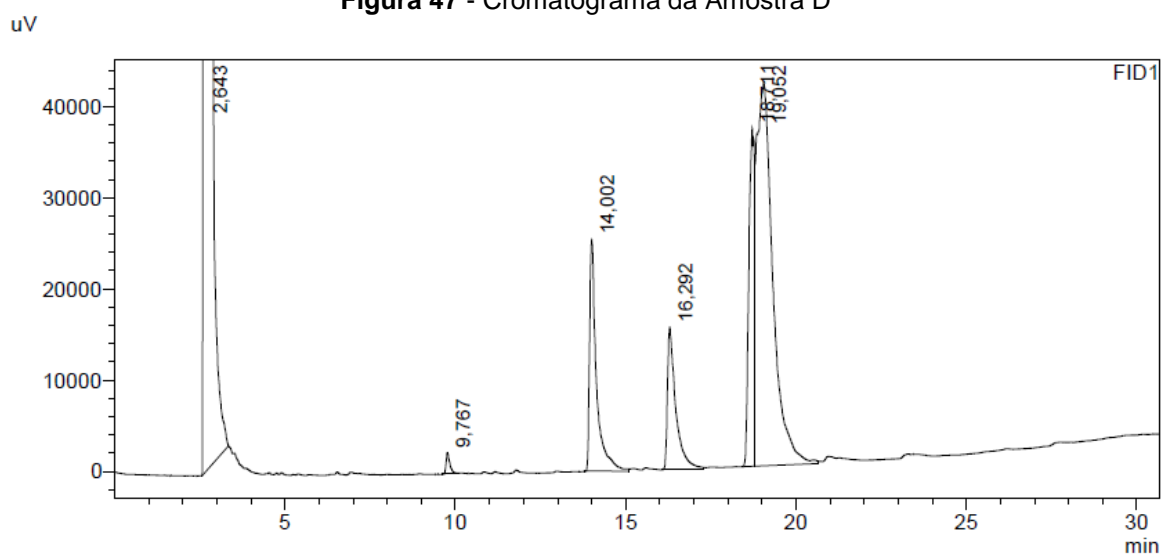


Figura 48 - Cromatograma da amostra E

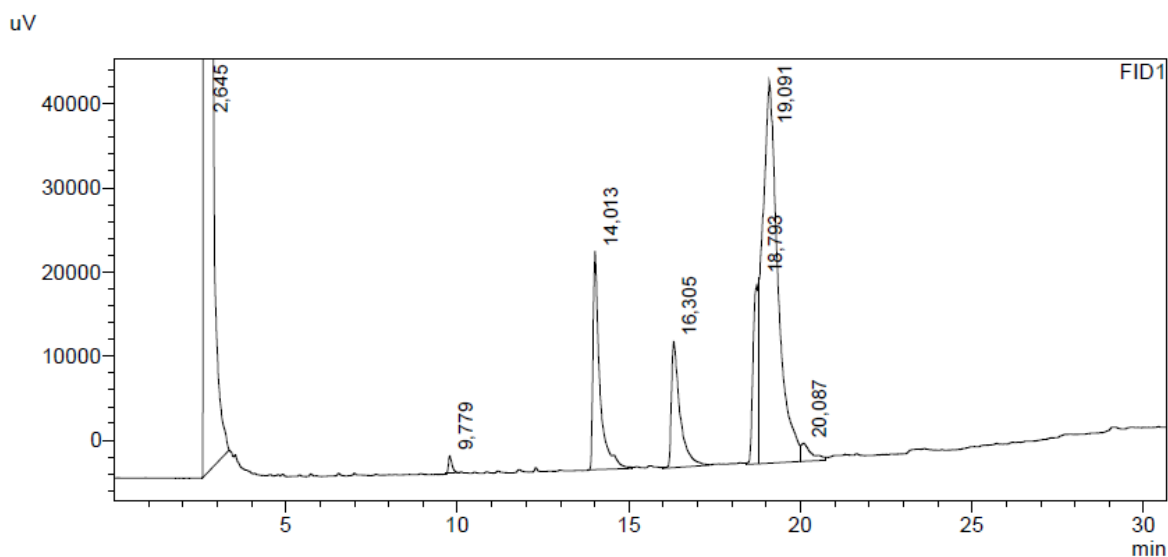




Figura 49 - Cromatograma da amostra F

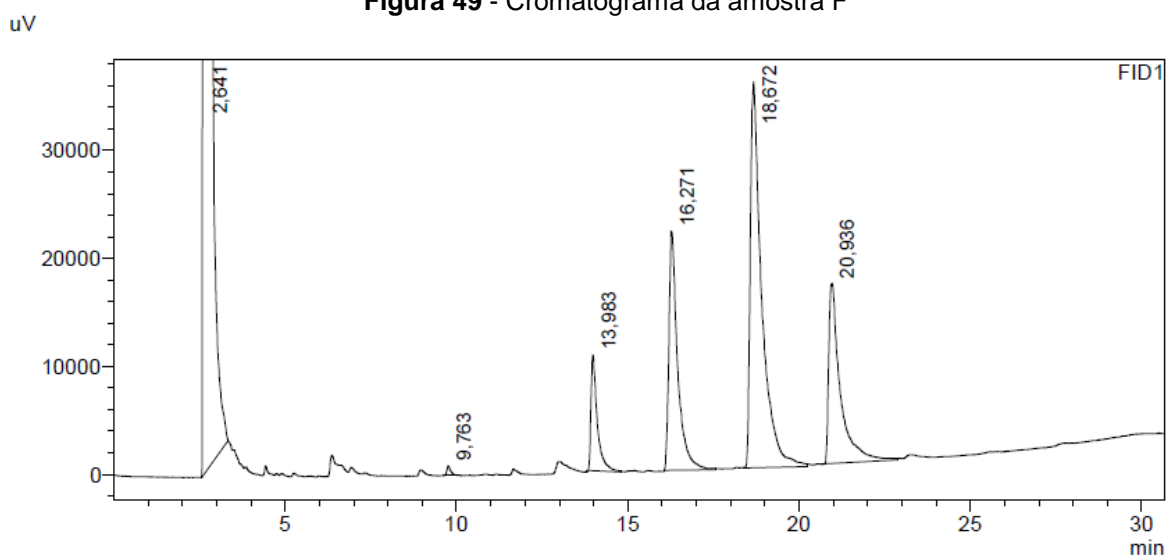


Figura 50 - Cromatograma da amostra G

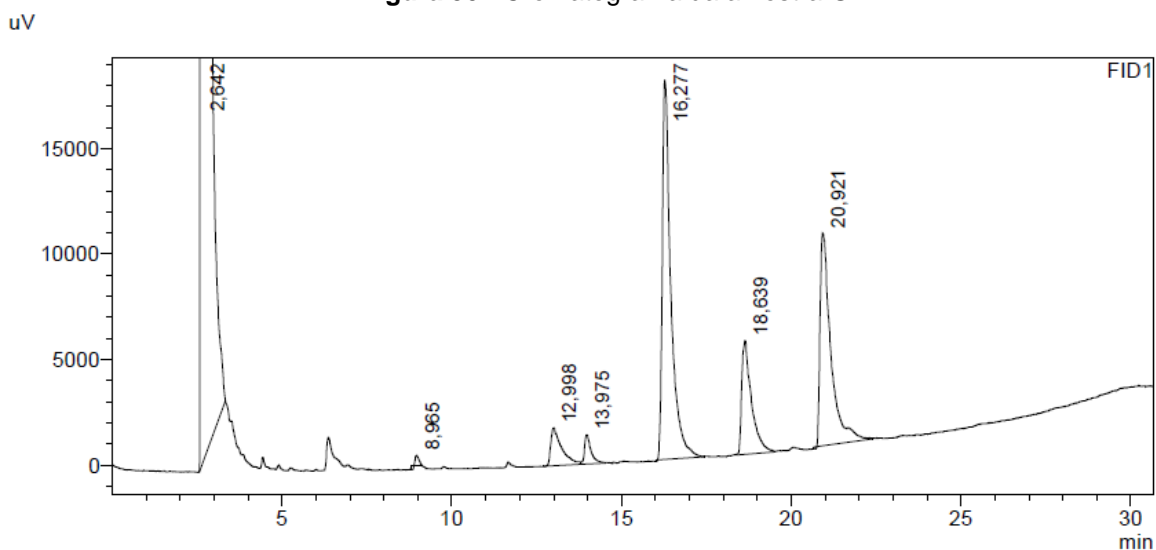
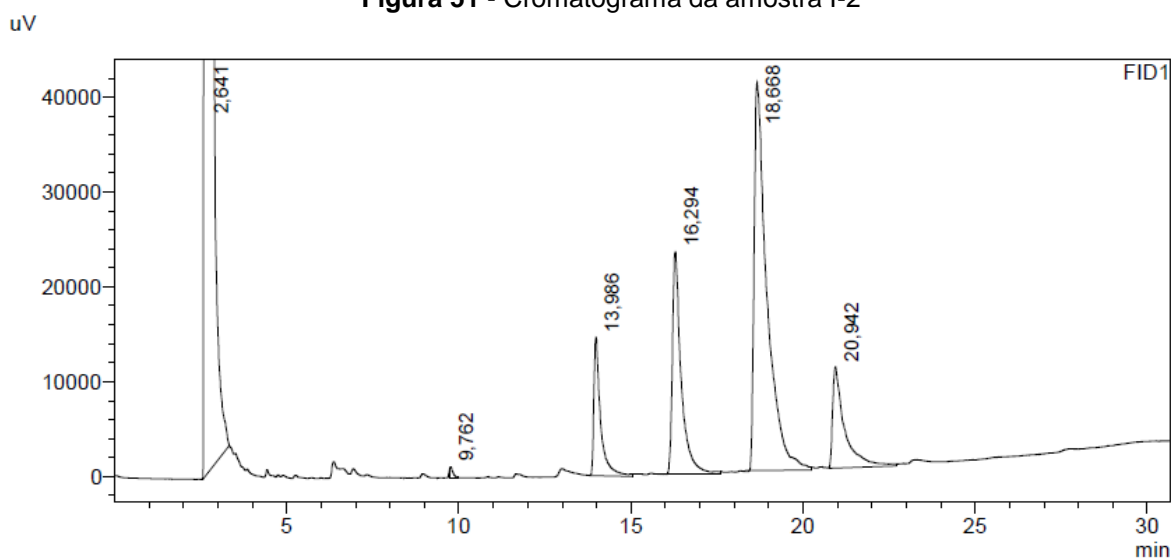


Figura 51 - Cromatograma da amostra I-2





Analisando as Figuras dos cromatogramas (42 a 51), percebe-se que na Figura 42 existe vários picos após o tempo de retenção de 20 minutos, os mesmos não são encontrados nos outros cromatogramas (exceto na Figura 44) esses picos referem-se aos ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, em torno de 20 carbonos, (VISENTAINER, 2012) evidenciando que com o uso de qualquer um dos catalisadores de alguma forma, por algum mecanismo até então desconhecido, ocorre o craqueamento dessas moléculas.

A partir dos cromatogramas apresentados nas figuras 42 a 51, foi construída a Tabela 10, com as composições em porcentagens de ésteres dos ácido graxos para cada amostra.

Tabela 10 - Porcentagens de ésteres dos ácidos graxos presentes nas amostras

	BIO*	BIO**	A	B	C	D	E	F	G	I-2
% ÉSTER DO ÁCIDO GRAXO										
Ácido Mirístico	-	-	1	1	1	1	1	1	-	1
Ácido Palmítico	15	14	18	17	15	17	18	10	5	13
Ácido Palmitoléico	2	2	-	-	-	-	-	-	-	-
Ácido Esteárico	8	7	17	20	81	19	12	60	-	69
Ácido Oleico	37	32	64	62	-	63	67	-	31	-
Ácido Linoleico	32	40	-	-	-	-	2	-	-	-
Ácido Linolelaídico	-	-	-	-	3	-	-	29	64	16
Ácido Araquídico	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ácido Gadoléico	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-



Ácido Linolênico	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-
BIO* - Biodiesel não hidrogenado BIO** - Biodiesel hidrogenado										

Para uma melhor compreensão dos produtos formados, a Tabela 11 apresenta os ácidos graxos citados na Tabela 10 juntamente com a quantidade de carbono e insaturações presentes nas moléculas.

Tabela 11 – Composição dos ácidos graxos

Ácido graxo	Nº de Carbonos	Duplas Ligações	Posição das Duplas Ligações
Ácido Mirístico	14	0	-
Ácido Palmítico	16	0	-
Ácido Palmitoléico	16	1	9 (ω -7)
Ácido Esteárico	18	0	-
Ácido Oleico	18	1	9 (ω -9)
Ácido Linoleico	18	2	9, 12 (ω -6, Cis)
Ácido Linolelaídico	18	2	9,12 (ω -6, Trans)
Ácido Araquídico	20	0	-
Ácido Gadoléico	20	1	9 (ω -11)
Ácido Linolênico	20	3	9, 12 e 15 (ω -3)

Fonte: SOUZA et al., 1998

A partir da Tabela 10, observa-se que para todos os ensaios reacionais que foram realizados na presença de catalisador ocorreu a reação de hidrogenação, como nem em todas as reações os produtos finais foram somente ácidos graxos saturados não podemos afirmar que a reação foi completa e chamamos de hidrogenação parcial. Outra observação importante é a respeito das porcentagens de moléculas com maior quantidade de carbonos presente, estas foram reduzidas, ao passo que, houve um aumento na quantidade de moléculas com menores números de carbonos, evidenciando que a reação de craqueamento também ocorreu.



Quando analisamos as amostras de A a E percebe-se que no catalisador C ocorreu uma maior conversão de ácidos graxos insaturados em ácidos graxos saturados, com concentração de 1% de ácido mirístico (C14:0), 81% de ácido esteárico (C18:0), 15% de ácido palmítico (C16:0) e apenas 3% de ácido linolelaídico (C18:2), confirmando que a hidrogenação ocorreu durante o ensaio reacional.

Quando fazemos as mesmas observações para os catalisadores sol-gel (F, G e I-2) nota-se que a melhor conversão de ésteres dos ácidos graxos insaturados para ácidos graxos saturados ocorreu com o uso do catalisador I-2, resultando em 1% de ácido mirístico, 69% de ácido esteárico, 13% de ácido palmítico e 15% de ácido linolelaídico, confirmando que a hidrogenação ocorreu durante o ensaio reacional.

Os catalisadores C, F e I-2 formaram mais ácido esteárico, nas porcentagens de 81%, 60% e 69% respectivamente. O ácido esteárico é um ácido graxo de cadeia C18:0, ou seja, com 18 carbonos e nenhuma dupla ligação, mas uma vez confirmando que houve a hidrogenação e o craqueamento.

Entre os catalisadores impregnados o que apresentou maior conversão em ácidos graxos saturados foi o catalisador C e entre os catalisadores sol-gel o que apresentou melhores resultados nessa mesma conversão foi o catalisador I-2, sintetizado pelo método da combustão. Para o biodiesel, o interessante é que essa conversão seja moderada, de uma forma que não altere bruscamente as características físicas do biocombustível, mas que aumente sua estabilidade oxidativa dessa forma, o catalisador que possui um melhor desempenho para essa reação é o I-2 .

Os ácidos graxos insaturados em vegetais e tecidos animais tipicamente têm a configuração cis .Os ácidos graxos trans são formados durante o processo de hidrogenação parcial dos óleos vegetais Durante o processo de hidrogenação parcial, algumas das duplas ligações cis são convertidas para duplas ligações trans. Outra mudança que ocorre durante o processo de hidrogenação é a migração de algumas duplas ligações ao longo da cadeia acil, formando múltiplos isômeros posicionais, além de formar ácidos graxos saturados. Quando os ácidos graxos insaturados cis são alterados pela hidrogenação parcial, ficam com algumas propriedades dos ácidos graxos saturados. Os ácidos graxos trans são ácidos



graxos insaturados com pelo menos uma dupla ligação na configuração trans. Os ácidos graxos trans são do mesmo tamanho e peso molecular do ácido graxo cis que os originou, apresentando o mesmo número de carbonos, hidrogênios e oxigênios, mas com diferente conformação espacial (MOREIRA et al., 2002).

Outro ponto importante a ser discutido é a formação do éster proveniente do ácido linolelaídico que é o isômero trans do ácido linoleico, ambos C18:2, esse éster aparece majoritariamente para as reações que ocorreram com os catalisadores sol-gel. Provavelmente essa rota de síntese sol-gel favorece a reação de adição anti, onde ocorre a formação dos isômeros trans (SOLOMONS, 2002).



5. CONCLUSÕES

- Dentre os catalisadores sintetizados por impregnação a úmido na faixa de cargas metálicas de CuO de 30 – 70% o catalisador C foi o que apresentou melhor desempenho e tinha a composição de 50% de CuO e 50% Al₂O₃;
- A partir das caracterizações é possível constatar que as concentrações nominais estão próximas das concentrações reais dos catalisadores sintetizados e todos os catalisadores apresentaram atividade catalítica;
- Embora o catalisador I-2 tenha apresentado o menor valor de área específica (39 m²/g), apresentou também um maior valor de diâmetro de poro (142 Å) e resultados satisfatórios nas reações de hidrogenação;
- Por meios das imagens de MEV percebe-se que todos os catalisadores possuem superfície irregular, porosa e não lamilar;
- Todos os catalisadores na faixa de concentração de 30 – 80 de CuO e 30 – 70 de Al₂O₃ apresentaram temperaturas máximas de redução entre 278 e 337 °C;
- A acidez dos catalisadores impregnados é atribuída a Al₂O₃;
- Os catalisadores que apresentaram menor índice de iodo foram: C, F, G e I-2 indicando maior de grau de hidrogenação, e esses resultados foram confirmados por meio das análises cromatográficas;



6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. R.; VIEIRA, J. N. DE S.; RAMOS, S. Y. Programa Nacional para a Produção e Uso do Biodiesel. **Revista da Política Agrícola**, n. 3, p. 5–18, 2006.

BARRADAS, M. B. C; Estudo da reação de hidrogenação de misturas de óleos de origem animal e vegetal. **Dissertação de Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente** – Univerdidade de Lisboa. Lisboa – Portugal, 2013

BELTRÃO, N. E. DE M.; OLIVEIRA, M. I. P. DE. Biossíntese e Degradação de Lipídios, Carboidratos e Proteínas em Oleaginosas. **EMBRAPA, Documentos 178**, p. 1–62, 2007.

BRAGG, W. H. The Reflection of X-rays by Crystals.(II.). **Proceedings of the Royal Society of London**. Serie A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, Vol. 88, No. 605 (Jul. 1, 1913), pp. 428-438

BROWN, Theodore; LEMAY, H. Eugene; BURSTEN, Bruce E. **Química: a ciência central**. 9 ed. Prentice-Hall, 2005.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CARRARETTO, C. et al. Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations. **Energy**, v. 29, p. 2195–2211, 2004.

CARVALHO, D.G; FIGUEIREDO, A.B.S; Síntese e caracterização de nanopartículas de NiFe_2O_4 utilizando o método de sol-gel/combustão e combustão homogênea **Revista Matéria**, v. 18, n. 2, p. 1323-1328, 2013. ISSN 1517-7076



CARVALHO, H. M; RIBEIRO, A. B.; Biodiesel: Vantagens e desvantagens numa comparação com o diesel convencional. **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**. V. 2, n.1, p. 49-53, 2012

CARVALHO, J. F. DE. Combustíveis fósseis e insustentabilidade. **Ciência e Cultura**, v. 60, n. 3, p. 30–33, 2008.

CARVALHO, M. S. et al. In situ generated palladium nanoparticles in imidazolium-based ionic liquids : a versatile medium for an efficient and selective partial biodiesel hydrogenation. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, p. 480–488, 2011.

CARVALHO, M. S; Hídrogenação seletiva do biodiesel de soja em sistema bifásico utilizando líquido iônico BMI.BF₄. **Dissertação de Mestrado em Química – Universidade de Brasília**. Brasília – DF, 2008.

CORDEIRO, C. S. et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.

COSTA, T. S. et al. Confirmando a Esterificação de Fisher por meio dos Aromas. **Química Nova na Escola**, v. 19, 2004.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. **Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**, p. 60, 2007.

DETTMER, L. F. D. A. Obtenção de diesel através do processo de craqueamento térmico de óleo de soja com auxílio de catalisadores. **COBEQ - XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química e ENBEQ - Encontro Brasileiro sobre Ensino e Engenharia Química**, 2016.



DANTAS, D. C. P; Hidrogenação de óleo de soja para a produção de biocombustível. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Química** – Universidade Federal de Pernambuco. Recife – PE, 2011.

DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**. V.35, p. 4661–4670, 2007.

DEMIRBAS, A; Biorefineries: Current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**. V. 50, 2009.

DUARTE, L. DA C. et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varreura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **The Journal of biological chemistry**, v. 30, n. 2, p. 3–15, 2003.

FALCÃO, Y. H. O. Uso de catalisadores platínicos na hidrogenação de Biodiesel. Dissertação (**Mestrado em Tecnologias Químicas e Biológica**). Universidade de Brasília, Brasília - DF, 2016.

FORNARI, A. C; KUWABARA, C. H. M; FERRARI, T. C.; NETO, R. M; JORGE, R. M. M; SANTOS O. A. A; LENZI, G. G. e L. M. M. JORGE. Síntese e Caracterização de Catalisadores Sol-Gel Destinados à Reforma a Vapor de Metanol. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ**, Florianópolis, SC, 19 à 22 de Outubro, 2014.

FIERRO, G.; JACONO, M. L.; INVERSI, M.; PORTA, P.; CIOCI, F.; LAVECCHIA, R. Study of the reducibility of copper in CuO-ZnO catalysts by temperature-programmed reduction. **Applied Catalysis A: General**, v. 137, n. 2, p. 327-348, 1996.

GARCIA, L. P.; ALEGRE, P. Uso do resíduo de catalisador de processo de craqueamento catalítico fluído de hidrocarbonetos em refratários silicoaluminosos (Use of catalyst waste from hydrocarbon fluid catalytic cracking process in. v. 55, p. 145–150, 2009.



GERIS, R. et al. Biodiesel de soja - Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369–1373, 2007.

GONÇALVES, G, LENZI, M. K, SANTOS O. A. A, JORGE L. M. M. Preparation and characterization of nickel based catalysts on silica, alumina and titania obtained by sol–gel method. **Journal of Non-Crystalline Solids**. V. 352 p. 3697–3704, 2006.

HENRIQUE, P. et al. Mini-usina de craqueamento térmico de óleos vegetais para comunidades isoladas de pequenos produtores: avaliação operacional de um protótipo. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 30, n. 4, p. 779–792, 2009.

HE, L., CHENG, H., LIANG, G, YU, Y, ZHAO, F., Effect of structure of CuO/ZnO/Al₂O₃ composites on catalytic performance for hydrogenation of fatty acid ester. **Applied Catalysis A: General**, v. 452, p. 88-93, 2013.

HORNÉS, A.; BERA, P.; CÁMARA, A. L.; GAMARRA, D.; MUNUERA, G.; MARTÍNEZ-ARIAS, A. CO-RTP-DRIFTS-MS in situ study of CuO/Ce_{1-x}Tb_xO_{2-y} (x = 0, 0.2 and 0.5) catalysts: Support effects on redox properties and CO oxidation catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 268, n. 2, p. 367-375, 2009.

JORGE, L. M. M; FORNARI, A. C; NETO, R. M; LENZI, G. G; SANTOS, O; A. **Caracterização textural de catalisadores e outros materiais: Uma abordagem prática**. 1ª Edição. Editora da Universidade Estadual de Maringá, Coleção Fundamentum N.106, 2016

KANDIYOTI, R. et al. Fossil fuels and renewables. In: **Solid Fuels and Heavy Hydrocarbon Liquids**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 1–9.

LABUZA, T. P.; DUGAN, L. R. Kinetics of lipid oxidation in foods. **CRC Critical Review in Foods Technology**, v. 2, p. 3, 1971.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos, SP. Acta, 1993.



MCCORMICK, R., The Impact of Biodiesel on Pollutant Emissions and Public Health. **Inhalation Toxicology**, v. 19, p. 1033–1039, 2007.

LEISTNER, K. et al. Ammonia Desorption Peaks Can Be Assigned to Different Copper Sites in Cu / SSZ-13. **Catalysis Letters**, v. 147, n. 8, p. 1882–1890, 2017.

LIMA, J. R. D. O. et al. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 600–603, 2007.

MELO, M. A. M. F. Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel. **Dissertação (Mestrado em Química)**, p. 114, 2010.

MCNAUGHT, A. D; WILKINSON, A; 1997. “Catalyst”. IUPAC — **Compendium of Chemical Terminology** (the “Gold Book”). Versão interativa (em inglês). Versão online, 2006, corrigida por Nic, Jirat, Kosata; update por A. Jenkins 10-08-2012 ver.2.3.2 2^a ed. (Oxford: Blackwell Scientific Publications). ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.C00876. Consultado em 21-01-2018 às 23:22Hrs.

MOREIRA, A. B. F; MANFRO, R; RIBEIRO, N. F. P; SOUZA, M. M. V. M. Produção de ácido láctico a partir do glicerol em meio básico com catalisadores de Cu/MgO, Cu/Al₂O₃ e Cu/ZnO. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ**, Florianópolis, SC, 19 à 22 de Outubro, 2014.

MOREIRA, X. N; CURI, R; FILHO, J. M. Ácidos graxos: Uma revisão. **Nutrire: revista da Sociedade Brasileira de Alimentação e Nutrição**. V.24, p.105-123, dez., 2002

NELE, M.; MORENO, E. L.; CARVALHO ANDRADE, H. M. Análise estatística e otimização de perfis de redução termoprogramada (TPR). **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 641–645, 2006.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química Nova na Escola**, p. 3–8, 2008.



OLIVEIRA, J. F. G. et al. Biodiesel production from waste coconutoil by esterification with ethanol: the effect of water removal by adsorption. **Renewable Energy**. V. 35, n. 4, p. 2581-2584, Nov. 2010.

OLIVEIRA, N. A.; Síntese e caracterização de catalizadores de Níquel suportados em Sílica Mesoporosa Altamente ordenada para a hidrogenação de óleos Vegetais. **Dissertação de Mestrado em Química**. Universidade de São Paulo. São Paulo – SP, 2008.

PARENTE, E. J. S.; **Biodiesel - Uma aventura tecnológica num país engraçado**, 1ª, Tecbio, Fortaleza, 2003

PATTERSON, H. B. W.; Hydrogenation of fat sans oils: Theory and practice, Champaign. **American Oil Chemistis Society**. Illinois, 1994.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z. A Hidrogenação de Óleos e Gorduras e suas Aplicações Industriais. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 47–62, 2013.

RINALDI, R; GARCIA, C; Marciniuk, L. L.; ROSSI, A. V.; Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Revista Química Nova**. V. 30, n. 05, 2007.

ROTHENBERG, G.; **Catalysis: Concepts and Green Applications**, Wiley-VCH: Weinheim, 2008.

SENDZIKIENEA, E., MAKAREVICIENEA, V., JANULISA, P., MAKAREVICIUTEB, M., Biodegradability of biodiesel fuel of animal and vegetable origin. **Eur. J. Lipid Sci. Technol**. V. 109, p. 493–497, 2007

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro, RJ. Synergia Editora, 2011.

SCHROTH, A. W.; GOLDSTEIN, M. I.; SCHROTH, A. W. Impacts of Anthropocene Fossil Fuel Combustion on Atmospheric Iron Supply to the Ocean. In: **Encyclopedia**



of the Anthropocene. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 103–113.

SCHUCHARDT, U; Ribeiro, M. L.; Gonçalves, A. R.; **Revista Química Nova**. V. 24, p. 247, 2001.

SHAHID, E., JAMAL, Y. A review of biodiesel as vehicular fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2007

SHAY, E. G.; **Biomass Bioenergy**. V.4, p.227, 1993.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, p. 1055, 2009.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2006.

SILVA, P. R. F. DA; FREITAS, T. F. S. DE. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, v. 38, n. 3, p. 843–851, 2008.

SIMÕES, A. N. et al. Obtenção de Ferritas Ni-Zn por reação de combustão e método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, n. 2, p. 26–31, 2009.

SOUZA, N. E; MATSUSHITA, M; VISENTAINER, J. V. Ácidos Graxos: Estrutura, classificação, nutrição e saúde. **Arq. Apadec**. V. 2, n. 2, jul. dez., 1998.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768–775, 2009.

SUFFREDINI, H. B; TRICOLI, V; AVACA, L. A; VATISTAS, N. Sol-gel method to prepare active Pt-RuO₂ coatings on ethan powder for ethanol oxidation. **Electrochemistry communications**. V. 6, p. 1025 – 1028, 2004.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. The most important methods



for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808, 2001.

VISENTAINER, J. V.; Aspectos analíticos da resposta do detector de ionização em chama para ésteres de ácido graxo em biodiesel e alimentos. **Revista Química Nova**. V. 35, n.2, p. 274-279, 2012.

WEISZ, P. B.; HAAG, W. O.; RODEWALD, P. G. Catalytic production of high-grade fuel (gasoline) from biomass compounds by shape-selective catalysis. **Science**. Vol. 206, p. 57-58, 1979.

ZAHER, F. A.; **Grasas y Aceites**. V.41, p. 82, 1990.

ZENENOM, O; PASCUET, N. S; TIGLEA, P; **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. IV Edição, 1ª Edição Digital, Instituto Adolfo Lutz, p. 601, 2008.

ZHANG, Q; FAN, F; XU, G; YE, D; WANG, W; ZHU, Z., Steam reforming of dimethyl ether over a novel anodic g-Al₂O₃ supported copper bi-functional catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**. V. 38, p. 10305 – 10314, 2013.

ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, n. 1, p. 1–16, 2003.