

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO SUPERIOR DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

ALESSANDRA PAULA OLIVEIRA

**SÍNTESE DOS COMPOSTOS $ZnAl_2O_4$ e $Cu/ZnAl_2O_4$ E APLICAÇÃO
NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA

2018

ALESSANDRA PAULA OLIVEIRA

**SÍNTESE DOS COMPOSTOS $ZnAl_2O_4$ e $Cu/ZnAl_2O_4$ E APLICAÇÃO
NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, apresentado ao curso superior de Licenciatura em Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Apucarana, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciada em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Milena Martins Andrade

Co-orientador: Prof. Dr. Edmilson Antonio Canesin

APUCARANA

2018



Ministério da Educação
**Universidade Tecnológica Federal
do Paraná**
Campus Apucarana
COLIQ – Coordenação do Curso
Superior de Licenciatura em Química



TERMO DE APROVAÇÃO

Síntese dos compostos $ZnAl_2O_4$ e $Cu/ZnAl_2O_4$ e aplicação na produção de biodiesel

por

Alessandra Paula Oliveira

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado aos 22 dias do mês de novembro do ano de 2018, às 15 horas, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado(a) em Química, linha de pesquisa Química Orgânica, do Curso Superior de Licenciatura em Química da UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela banca examinadora composta pelos professores/servidores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof.^a Dr^a Milena Martins Andrade – ORIENTADORA

Prof.^a Dr^a Patrícia Salomão Garcia – EXAMINADORA

Prof.^a Dr^a Mariane Dalpasquale – EXAMINADORA

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer minha família. Especialmente, minha mãe, que batalhou muito para me oferecer uma educação de qualidade e sempre acreditou no meu potencial. Ao meu namorado Luan e sua família, que me apoiaram nos momentos mais difíceis. Aos professores que durante anos compartilharam seus conhecimentos comigo, meu muito obrigada. Não posso deixar de agradecer em especial a minha orientadora, Milena, que foi sempre muito solícita e atenciosa durante todo este processo, ao professor Canesin e Block, pela orientação nas análises e interpretação das mesmas.

Agradeço à instituição UTFPR, que me proporcionou a chance de expandir os meus horizontes. Obrigada pelo ambiente criativo e amigável nesses quatro anos de formação.

Aos amigos que a universidade me trouxe, Luara, Siraque, Taynná, Duany, Douglas e Castro pelo incentivo e amizade ao longo destes anos, em especial ao Michael e Luciano pelas conversas e companheirismo. E aos amigos de longa data, pelo suporte e cumplicidade.

Por fim, ao universo por ter me dado a oportunidade e a força para completar esta jornada.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todas as pessoas
que um dia duvidaram da sua capacidade.

RESUMO

OLIVEIRA, Alessandra Paula. Síntese dos compostos $ZnAl_2O_4$ e $Cu/ZnAl_2O_4$ e aplicação na produção de biodiesel. 2018. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso Superior de Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2018.

A busca por fontes renováveis de energia tem se tornado cada vez mais urgente devido ao crescimento populacional. Os combustíveis fósseis, além de não serem renováveis, são altamente poluentes. Desta forma, a pesquisa por combustíveis produzidos a partir de biomassa vem crescendo ao longo dos anos, sendo um exemplo, o biodiesel. Diversas são as tecnologias para a produção de biodiesel e diversos são os catalisadores utilizados para a transesterificação de óleos e gorduras. O presente trabalho teve como objetivo produzir catalisadores heterogêneos, que podem ser recuperados e reutilizados, com estruturas do tipo espinélio de fórmula geral AB_2O_4 e analisar o seu poder catalítico frente a transesterificação metílica e etílica de óleo de soja. Para tal, o catalisador $ZnAl_2O_4$ foi sintetizado e posteriormente fez-se a dopagem do mesmo com Cu para a obtenção do catalisador $Cu/ZnAl_2O_4$, ambos os catalisadores foram utilizados nos meios reacionais etílicos e metílicos com óleo de soja. As análises de FTIR para o $ZnAl_2O_4$ exibiram bandas em 488 cm^{-1} e 677 cm^{-1} referentes aos estiramentos das ligações Zn-O e Al-O, características da estrutura. O composto impregnado com cobre apresentou bandas características do $ZnAl_2O_4$, e em 550 cm^{-1} referente a ligação de Cu-O. As sínteses dos ésteres tiveram rendimentos de 0,6% e 0,8% para o sistema fechado utilizando o catalisador $ZnAl_2O_4$. Para o sistema com refluxo os rendimentos foram de 0,8% com a utilização do catalisador de $ZnAl_2O_4$ e 4,6% e 5,2% com a utilização do catalisador $Cu/ZnAl_2O_4$. A síntese por combustão do catalisador se mostrou eficiente para a obtenção do $ZnAl_2O_4$, a impregnação com cobre se mostrou efetiva, apresentando aumento do poder catalítico em 16% frente a produção de ésteres de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel. Espinélio. Catálise Heterogênea. Transesterificação.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Alessandra P. Síntese dos compostos $ZnAl_2O_4$ e $Cu/ZnAl_2O_4$ e aplicação na produção de biodiesel. 2018. 48 f. Synthesis of the compounds $ZnAl_2O_4$ and $Cu/ZnAl_2O_4$ and application in the production of biodiesel. – Chemistry Graduation, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2018.

The search for renewable sources of energy has become increasingly urgent due to population growth. In addition to being non-renewable, fossil fuels are highly polluting. In this way, the search for fuels produced from biomass has been growing over the years, being an example the biodiesel. There are several technologies for the production of biodiesel and several are the catalysts used for the transesterification of oils and fats. The present work had as objective to produce heterogeneous catalysts, that can be recovered and reused, with structures of spinel type of formula AB_2O_4 and to analyze its catalytic power against the methyl and ethyl transesterification of soybean oil. For this purpose, the catalyst $ZnAl_2O_4$ was synthesized and then doped with Cu to obtain the $Cu/ZnAl_2O_4$ catalyst, both catalysts were used in the ethylic and methyl reaction media with soybean oil. FTIR analyzes for $ZnAl_2O_4$ showed bands at 488 cm^{-1} and 677 cm^{-1} for the stretches of the Zn-O and Al-O bonds characteristic of the structure. The copper impregnated compound, had $ZnAl_2O_4$ characteristic bands, and at 550 cm^{-1} referring to Cu-O binding. The ester syntheses had yields of 0.6% and 0.8% for the closed system using the $ZnAl_2O_4$ catalyst. For the reflux system the yields were 0.8% with the use of the $ZnAl_2O_4$ catalyst and 4.6% and 5.2% with the $Cu/ZnAl_2O_4$ catalyst. The synthesis by combustion of the catalyst was efficient to obtain the $ZnAl_2O_4$ catalyst, the impregnation with copper was effective, with an increase of the catalytic power by 16% against the production of biodiesel esters.

Keywords: Biodiesel. Spinel. Heterogeneous Catalysis. Transesterification.

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Sistemas de catálise heterogênea para produção de biodiesel utilizando óxidos do tipo espinélio	27
Quadro 2 – Resultados dos ésteres obtidos nas reações em frascos Erlenmeyer...	38
Quadro 3 – Rendimentos dos ésteres obtidos em sistema com refluxo utilizando os catalisadores $ZnAl_2O_4$ e $Cu/ZnAl_2O_4$	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Equação geral e mecanismo de transesterificação	17
Figura 2 – Reação de transesterificação de triacilglicerol	18
Figura 3 – Mecanismo de transesterificação com catalisador básico.....	20
Figura 4 – Mecanismo de transesterificação com catalisador ácido.....	21
Figura 5 – Mecanismo de esterificação de ácido graxo.....	22
Figura 6 – Mecanismo de hidrólise de triacilglicerol com catalisador ácido.....	23
Figura 7 – Estrutura de espinélio AB_2O_4	25
Figura 8 – Representação do sistema utilizando frascos Erlenmeyer para a produção de ésteres metílicos e etílicos	30
Figura 9 – Representação do sistema de refluxo para a produção de ésteres metílicos e etílicos	30
Figura 10 – $ZnAl_2O_4$ após a reação de combustão	32
Figura 11 – Espectro de FTIR dos precursores juntamente com o $ZnAl_2O_4$	33
Figura 12 – Espectro de FTIR para o $ZnAl_2O_4$	34
Figura 13 – Impregnação do Cobre ao $ZnAl_2O_4$	35
Figura 14 – Espectro de FTIR do $ZnAl_2O_4$ impregnado com Cu.	35
Figura 15 - Gráfico de distribuição de tamanho das partículas de $Cu/ZnAl_2O_4$	37
Figura 16 – Produção de ésteres em frascos Erlenmeyer.....	38
Figura 17 – Produção de ésteres em sistema com refluxo.....	39
Figura 18 – Separação dos ésteres obtidos utilizando $ZnAl_2O_4$ como catalisador ...	40
Figura 19 – Separação dos ésteres obtidos utilizando $Cu/ZnAl_2O_4$ como catalisador	40
Figura 20 - Cromatograma da amostra de biodiesel sintetizada com $Cu/ZnAl_2O_4$ e metanol	42
Figura 21 – Catalisadores recuperados.....	43

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS	15
3.2 BIODIESEL	17
3.3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	18
3.3.1 Catálise Básica.....	19
3.3.2 Catálise Ácida	20
3.3.3 Esterificação e Hidroesterificação	21
3.3.4 Biocatálise	23
3.4 ESPINÉLIO	24
3.4.1 Espinélios na Produção de Biodiesel	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1 MATERIAL	28
4.2 MÉTODOS	28
4.2.1 Síntese dos catalisadores	28
4.2.2 Caracterização dos catalisadores	29
4.2.2.1 Análise dos catalisadores por espectroscopia de absorção no infravermelho	29
4.2.2.2 Análise do catalisador de Cu/ZnAl ₂ O ₄ por espalhamento dinâmico de luz....	29
4.2.3 Produção de ésteres de biodiesel	29
4.2.3.1 Análise cromatográfica dos ésteres produzidos	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	32
5.1.1 ZnAl ₂ O ₄	32
5.1.2 Cu/ZnAl ₂ O ₄	34
5.2 ANÁLISE DOS ÉSTERES PRODUZIDOS	37
5.2.1 Síntese e rendimento da reação no sistema fechado	37
5.2.2 Síntese e rendimento das reações utilizando sistema com refluxo	38
5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS	43

6 CONCLUSÃO.....	45
REFERÊNCIAS.....	46

1 INTRODUÇÃO

O crescente aumento populacional ao longo dos anos, fará com que a demanda por recursos energéticos aumente significativamente. Segundo a Administração de Informação Energética dos Estados Unidos (EIA), o consumo mundial de energia de 2015 a 2030 subirá de 573 quadrilhões de unidades térmicas britânicas (Btu) para 663 quadrilhões de Btu, cerca de 15% de aumento (EIA, 2017). Sabendo disso, se faz cada vez mais necessário estudos que apresentem soluções energéticas viáveis e otimizações para processos já existentes, como no caso da produção de biodiesel. Alguns estudos vêm propondo novas tecnologias para a produção do biodiesel em larga escala, com o objetivo de reduzir custos e simplificar o processo (TEIXEIRA; JUNIOR; MACEDO, 2014).

Biodiesel é um combustível produzido a partir de biomassa renovável, sua produção envolve a transesterificação de óleos vegetais na presença de álcool, como o etanol e o metanol e um catalisador (PARAWIRA, 2009).

No Brasil, segundo a Resolução nº 11 de 14/12/2016 da CNPE – Conselho Nacional de Política Energética, é obrigatória para os anos de 2018 e 2019 a adição de 9% e 10%, respectivamente, em volume de biodiesel, em diesel vendido ao consumidor final (CNPE, 2016).

No mês de abril, no Brasil, foram produzidos 446.177 m³ de biodiesel dos 678.601 m³ por mês autorizados pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biodiesel). Segundo a ANP (2018), a soja é a principal matéria prima utilizada para sua produção e o processo químico mais utilizado é a transesterificação alcalina, embora outros processos possam ser utilizados.

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira por meio do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), seu objetivo era implementar a produção e uso do biodiesel de forma sustentável, visando diminuir a dependência do derivado fóssil, promover inclusão social e desenvolvimento regional.

Visto que o volume de biodiesel requerido no diesel aumenta ano após ano, se faz necessário pesquisas para que novos métodos de produção de biodiesel sejam propostos, visando cada vez mais sua sustentabilidade, rapidez, eficiência e rendimento.

A transesterificação alcalina, embora seja uma das técnicas mais empregadas industrialmente por sua rapidez e facilidade, tem como desvantagem o favorecimento da reação de saponificação caso a matéria prima tenha ácidos graxos livres ou água no meio reacional, que é formada naturalmente em decorrência da solubilização dos hidróxidos no álcool, resultando em um material de difícil purificação, com formação de emulsões e perdas de rendimento. Outro fato importante, é que a catálise acontece em meio homogêneo, o que impede a recuperação do catalisador (CARTONI, 2009).

Neste sentido, a utilização da catalise heterogênea na produção de biodiesel é uma alternativa viável e sustentável, visto a possibilidade de recuperação e reutilização do catalisador, além da separação do glicerol formado na reação é facilitada e ainda há diminuição na água residual formada (SARIN, 2012).

Diante disto, pesquisas mostram que catalisadores do tipo espinélio têm sido promissores para reações de esterificação e transesterificação. Esses óxidos têm fórmula estrutural geral AB_2O_4 onde os A e B são ocupados por íons metálicos 2^+ e 3^+ em posições tetraédricas e octaédricas. Esta estrutura possui poros que tem sítios ácidos e básicos capazes de realizar transesterificação (SANKARANARAYANAN et al., 2013).

Óxidos metálicos com esta estrutura são facilmente produzidos por meio de combustão, possuem boa estabilidade química e térmica, não necessitam de altas temperaturas para a conversão e seu tempo de reação é curto. Além disso, são catalisadores heterogêneos reutilizáveis, não formam emulsões e não é necessário o tratamento da matéria prima, visto que este catalisador pode converter ácidos graxos (TIGUMAN, 2014).

Desta forma, o presente trabalho se dedicou a sintetizar óxidos metálicos com estrutura de espinélio e estudar seu desempenho como catalisador heterogêneo na transesterificação metílica e etílica de óleo de soja.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir catalisadores heterogêneos com estrutura do tipo espinélio, de fórmula geral AB_2O_4 e utilizá-los na síntese de ésteres de biodiesel.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Sintetizar os catalisadores aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) e aluminato de zinco e cobre impregnado ($Cu/ZnAl_2O_4$) pelo método de combustão.
- II. Caracterizar os catalisadores quanto a sua estrutura e composição química através de análises espectroscopia de infravermelho (IV).
- III. Produzir ésteres metílicos e etílicos a partir do óleo de soja via catalise heterogênea em sistema de refluxo e sistema fechado.
- IV. Analisar os ésteres produzidos por Cromatografia Gasosa (CG).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

Biocombustíveis são produtos a base de biomassa, sendo biomassa qualquer matéria orgânica usada como fonte de energia. Segundo Hill (2006), para ser um substituto viável aos combustíveis fósseis, os biocombustíveis devem ter benefícios ambientais superiores aos combustíveis comuns, serem economicamente competitivos, capazes de produzir um impacto significativo nas demandas de energia e fornecer mais energia do que a necessária para produzi-los (HILL et al., 2006). Atualmente existem quatro gerações de biocombustíveis, e elas se dividem conforme seu impacto e tecnologia de produção.

A primeira geração é marcada pela utilização de biomassas produzidas na agricultura, como beterraba, milho, colza, girassol, cana-de-açúcar. Suas desvantagens vão desde a concorrência com a indústria alimentícia, até a sua ineficácia na redução de emissão de gases do efeito estufa (BIOBLOG, 2016; BODIESELBR, 2008; ENMC, 2018). Além da utilização de tecnologias de conversão pouco eficientes, como a transesterificação com catalisador alcalino e fermentação por leveduras convencionais (BODIESELBR, 2008).

A segunda geração utiliza biomassas lignocelulósicas, resíduos agrícolas e industriais. Não competindo desta forma com a agricultura e com perspectiva de redução de gases do efeito estufa de no mínimo 60%, quando comparada a combustíveis fósseis. A conversão dessas biomassas pode acontecer de dois modos, por via bioquímica, utilizando-se enzimas ou microrganismos para a quebra da celulose e da lignina; ou por via termoquímica, com processos de gasificação e pirólise rápida (BODIESELBR, 2008; ENMC, 2018).

Na terceira geração, a preocupação está diretamente ligada com a forma de produção da biomassa, existem trabalhos com alterações no genoma que produzem plantas mais apropriadas para a conversão em bioprodutos. Utilizam-se também biomassa de algas, que podem ser tanto cultivadas para este fim, quanto ser recolhida de águas poluídas (BODIESELBR, 2008; ENMC, 2018).

A quarta geração concentra-se na ideia de captura de gás carbônico atmosférico, onde este gás se armazenaria nas folhas e troncos gerando uma

biomassa abundante em carbono, sendo transformada posteriormente em combustível usando técnicas da segunda geração (BIOBLOG, 2016).

De acordo com o Decreto-Lei nº 62/2006 de 21 de março de 2006, são considerados biocombustíveis (BRASIL, 2006):

a) Bioetanol, etanol produzido a partir de biomassa e/ ou da fração biodegradável de resíduos para utilização como biocombustível;

b) Biodiesel, éster metílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível;

c) Biogás, gás combustível produzido a partir de biomassa e/ ou da fração biodegradável de resíduos, que pode ser purificado até à qualidade do gás natural, para utilização como biocombustível, ou gás de madeira;

d) Biometanol, metanol produzido a partir de biomassa para utilização como biocombustível;

e) Bioéter dimetílico, éter dimetílico produzido a partir de biomassa para utilização como biocombustível;

f) Bio-ETBE (bioéter etil-ter-butílico), ETBE produzido a partir do bioetanol, sendo a percentagem volumétrica de bio-ETBE considerada como biocombustível de 47%;

g) Bio-MTBE (bioéter metil-ter-butílico), combustível produzido com base no biometanol, sendo a percentagem volumétrica de bio-MTBE considerada como biocombustível de 36%;

h) Biocombustíveis sintéticos, hidrocarbonetos sintéticos ou misturas de hidrocarbonetos sintéticos produzidos a partir de biomassa;

i) Biohidrogênio, hidrogênio produzido a partir de biomassa e/ ou da fração biodegradável de resíduos para utilização como biocombustível;

j) Óleo vegetal puro produzido a partir de plantas oleaginosas, óleo produzido por pressão, extração ou métodos comparáveis, a partir de plantas oleaginosas, em bruto ou refinado, mas quimicamente inalterado, quando a sua utilização for compatível com o tipo de motores e os respectivos requisitos relativos a emissões.

Apesar da variedade de biocombustíveis, os que têm maior consumo e produção são o biodiesel e o bioetanol. Como mostra o ETIP Bioenergy (European Technology and Innovation Platform), o consumo final da União Europeia em 2011 em transporte rodoviário representa um consumo de energia de 81,7%, sendo 95,3%

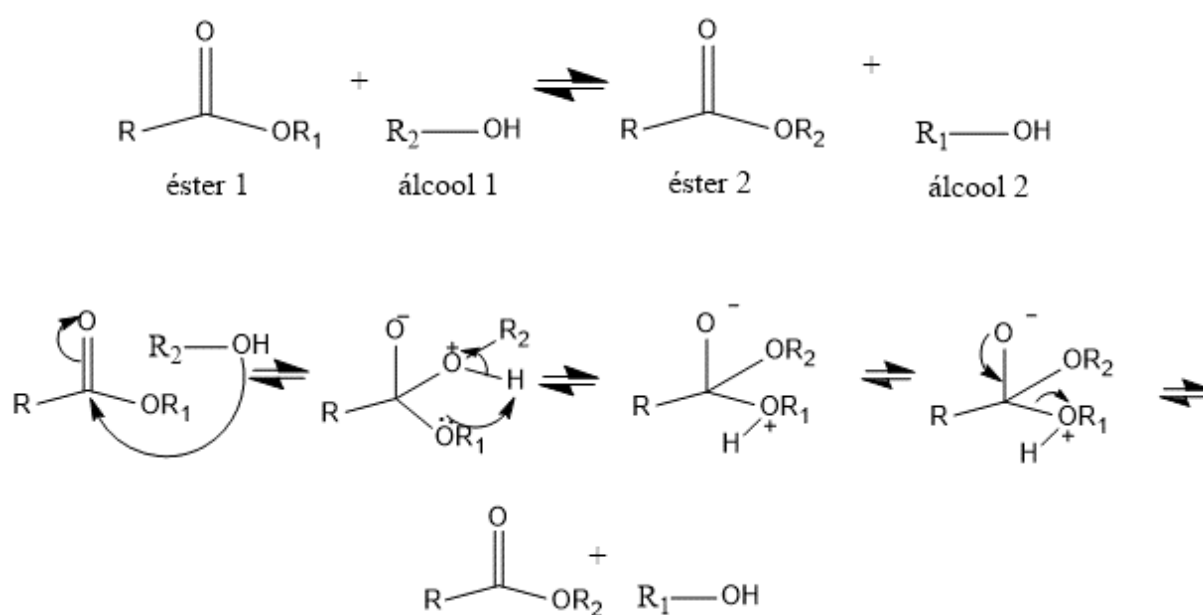
derivados de produtos de petróleo e apenas 4,7% de biocombustíveis, sendo esses divididos entre biodiesel, biogasolina e outros biocombustíveis líquidos (ETIP, 2018).

3.2 BIODIESEL

Como dito anteriormente, considera-se biodiesel, ésteres metílicos produzidos a partir de óleos vegetais ou animais. Para que óleos vegetais possam ser usados em motores a diesel, se faz necessário a redução de sua viscosidade e a melhora na sua volatilidade para que não haja depósitos nos injetores. Algumas alternativas como diluição, micro emulsificações, pirólise e transesterificação foram empregadas como tentativas, sendo a última, a mais utilizada atualmente, pela simplicidade do processo, redução da viscosidade, aumento da volatilidade e semelhança com ésteres do diesel (GERIS et al., 2007; KNOTHE et al., 2015).

A transesterificação é caracterizada pela transformação de um éster, em reação com álcool metílico ou etílico, em outro éster, apenas com a troca dos grupos R, conforme a Figura 1, esse processo também é chamado de alcoólise (GERIS et al., 2007; KNOTHE et al., 2015).

Figura 1 – Equação geral e mecanismo de transesterificação



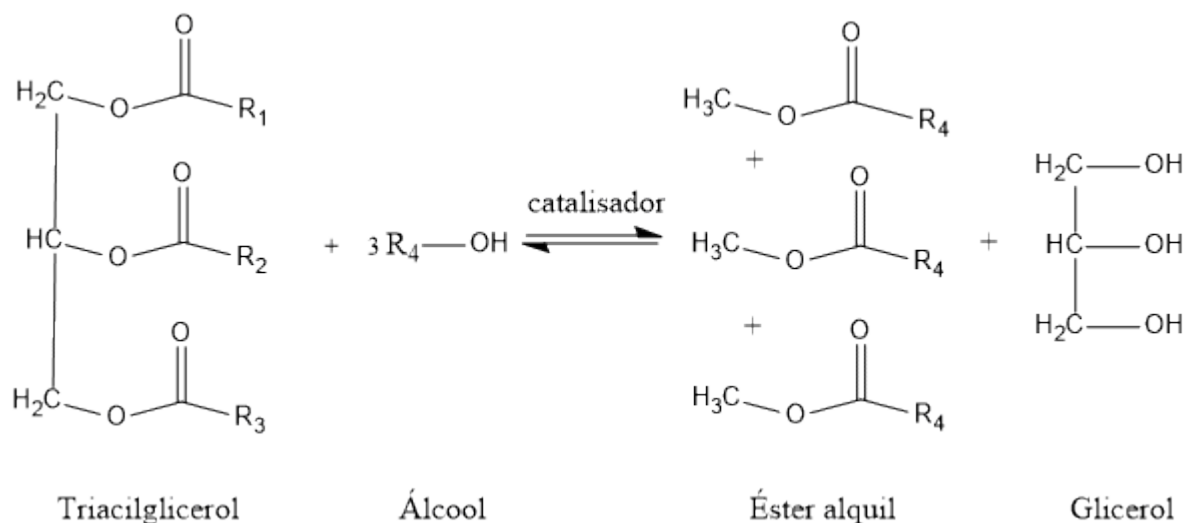
Fonte: Autor

Neste mecanismo, Figura 1, o álcool faz ataque nucleofílico a carbonila do éster, formando um intermediário tetraédrico. O oxigênio ligado ao grupo R1 desprotona o oxigênio ligado ao grupo R2, deslocando a carga positiva para o grupo R1 tornando-o um grupo abandonador mais favorável. Após isso a carbonila se restaura, eliminando o álcool formado.

Os óleos são formados por triacilgliceróis, que são constituídos de três ácidos graxos e glicerol ligados na forma de ésteres. Na transesterificação, os triacilgliceróis reagem com álcool na presença de um catalisador, produzindo 3 mols de ésteres de ácidos graxos e glicerol, conforme a Figura 2 (GERIS et al., 2007; KNOTHE et al., 2015).

Para que a reação se dê completamente são necessários três mols de álcool para cada triacilglicerol, proporção 3:1, porém para que haja aumento do rendimento dos ésteres e a facilitação da separação do glicerol, o álcool é usado em excesso, geralmente com proporções 6:1 ou 12:1 (GERIS et al., 2007; KNOTHE et al., 2015; RAMOS et al., 2011).

Figura 2 – Reação de transesterificação de triacilglicerol



Fonte: Autor – Adaptado de GERIS et al., 2007

3.3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

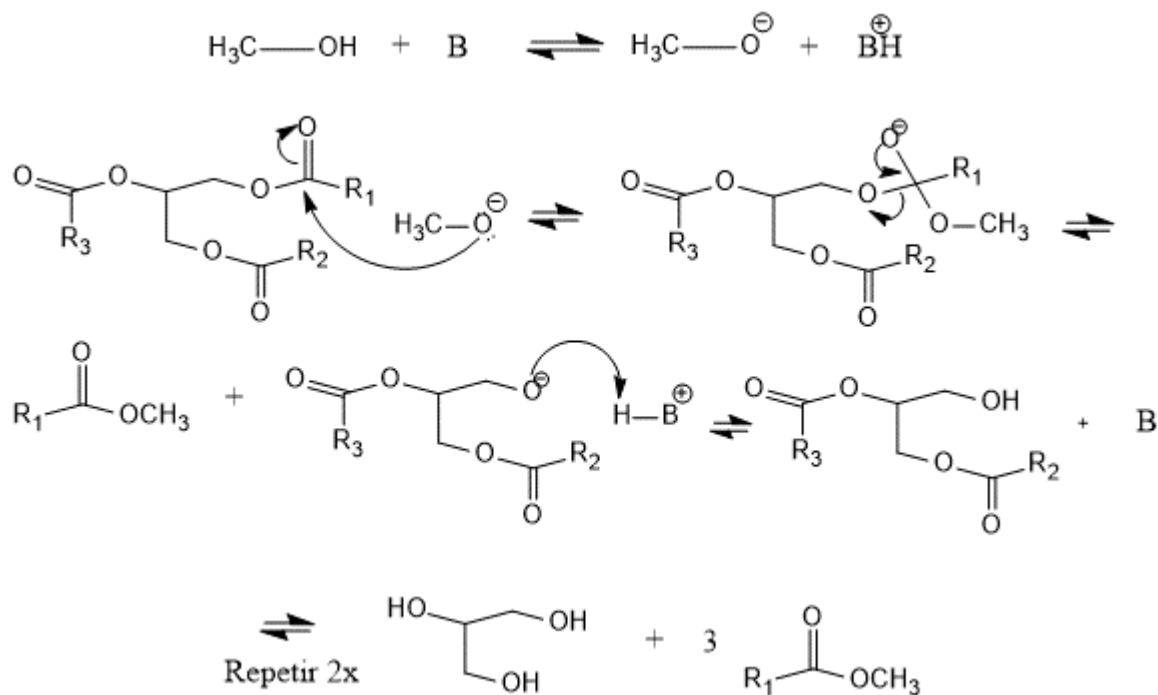
Para a produção de biodiesel por transesterificação existem alguns tipos de catálise, as mesmas podem se dar em meio homogêneo ou heterogêneo. Entende-se por catálise homogênea, quando o catalisador está na mesma fase (líquida) que os reagentes durante a transesterificação e heterogênea quando estão em fases diferentes, podendo ser sólidos, imiscíveis. Na catálise homogênea não é possível a recuperação do catalisador, na heterogênea, essa recuperação é possível, tem-se pouca ou nenhuma formação de água residual e a separação do glicerol é facilitada (SARIN, 2012).

3.3.1 Catálise Básica

A catálise básica é um dos processos mais utilizados para produção de biodiesel, pela sua maior eficiência comparado a catalisadores ácidos, pela velocidade da reação e por utilizar baixas temperaturas para tal, além do baixo custo do catalisador (RAMOS et al., 2011; SARIN, 2012; AHMAD et al., 2013).

Na catálise básica, exemplificada na Figura 3, a base é misturada ao álcool para formar alcóxidos, estes farão o ataque ao carbono eletrofílico do triacilglicerídeo formando um intermediário tetraédrico, que eliminará uma molécula de ester metílico ou etílico, com a formação de outro íon alcóxido. Esse processo se repete três vezes, formando três ésteres e o glicerol (RAMOS et al., 2011; SARIN, 2012).

Figura 3 – Mecanismo de transesterificação com catalisador básico



Fonte: Autor

Existem algumas desvantagens na utilização deste tipo de catalisador, como a formação de sabão quando há presença de água ou ácidos graxos livres no meio. O aumento da temperatura da reação pode favorecer o acontecimento da hidrólise, assim como a presença de água no meio reacional (RAMOS et al., 2011).

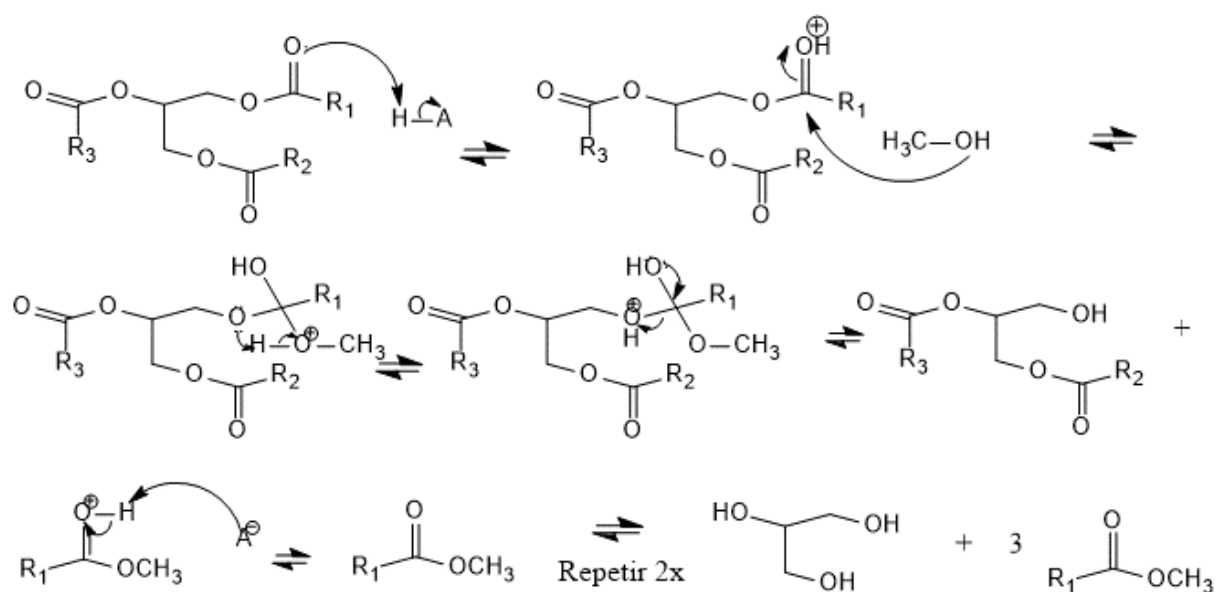
Os catalisadores mais utilizados para catálise básica homogênea são o hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH). Para catálise heterogênea os mais utilizados são KNO_3 suportado em Al_2O_3 , BaO, SrO, CaO e MgO, além de óxidos de metais de transição, zeolitas, entre outros (RAMOS et al., 2011; SARIN, 2012).

3.3.2 Catálise Ácida

A catalise ácida geralmente é utilizada quando o produto tem uma quantidade maior de ácidos graxos livres, em contrapartida, é necessário um aumento na temperatura reacional e maior proporção de álcool, além disso, a reação é mais lenta quando comparada com a catálise básica (RAMOS et al., 2011; SARIN, 2012).

Nesse processo, exemplificado na Figura 4, o grupo carbonila do triacilglicerol é protonado pelo ácido, favorecendo o ataque nucleofílico do álcool, resultando em um intermediário tetraédrico, após isso há transferência interna de próton e uma molécula de éster graxo é liberada. Novamente, esse processo se repete até que se obtenha três moléculas de ésteres e uma de glicerol.

Figura 4 – Mecanismo de transesterificação com catalisador ácido



Fonte: Autor.

Os ácidos mais utilizados para catálise homogênea, são os de Bronsted-Lowry, como o ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido fosfórico (H₃PO₄), ácido clorídrico (HCl).

Usualmente a catálise ácida é usada como pré tratamento de matérias primas com níveis altos de ácidos graxos livres, pois o catalisador ácido reagirá diretamente com os ácidos graxos por meio de esterificação (RAMOS et al., 2011).

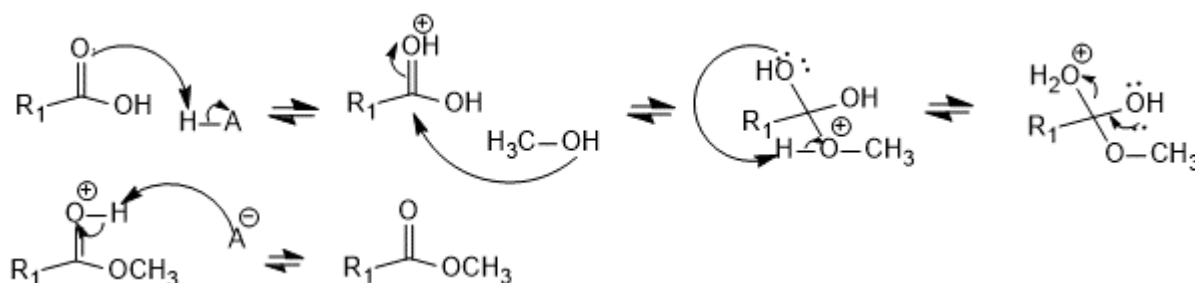
3.3.3 Esterificação e Hidroesterificação

Visto que a catálise básica não pode ser usada para matérias primas com altos níveis de ácidos graxos livres, são usadas algumas estratégias para produção de biodiesel com este tipo de matéria prima. Como por exemplo, esterificação seguida

de transesterificação, como citado acima; esterificação e transesterificação simultânea e hidrólise seguida de transesterificação, também chamada de hidro esterificação (RAMOS et al., 2011).

No mecanismo da Figura 5 é mostrada a esterificação de um ácido graxo. Nesse tipo de reação o grupo carbonila é protonado, com posterior ataque nucleofílico do álcool, resultando em um intermediário tetraédrico. Há transferência interna de próton e eliminação de água com restauração da dupla ligação, seguida da regeneração do catalisador ácido (RAMOS et al., 2011).

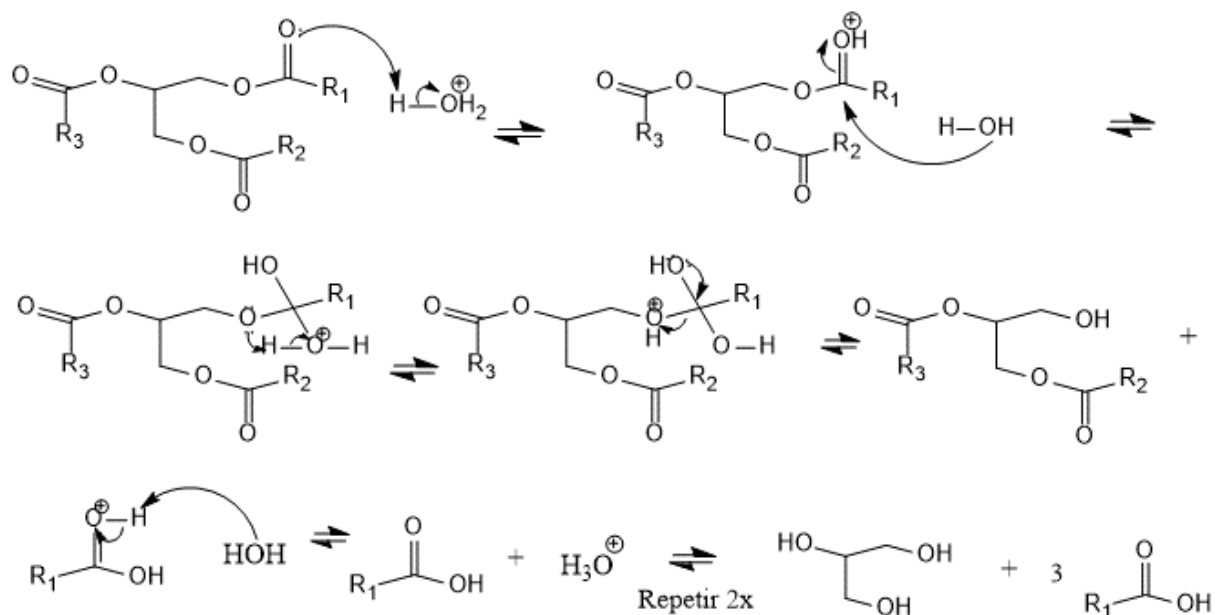
Figura 5 – Mecanismo de esterificação de ácido graxo



Fonte: Autor.

Na reação de hidro esterificação, representada na Figura 6, tem-se a hidrólise da molécula de triacilglicerídeo, em seguida a água e o glicerol são separados dos ácidos graxos formados, que serão submetidos a esterificação, que pode ser realizada em meio homogêneo ou heterogêneo. Esse processo gera um glicerol mais limpo e um biodiesel isento de contaminação de acilgliceróis. A hidro esterificação é realizada com catalisador ácido, pois o básico resulta na reação de saponificação (RAMOS et al., 2011).

Figura 6 – Mecanismo de hidrólise de triacilglicerol com catalisador ácido



Fonte: Autor.

3.3.4 Biocatálise

O biodiesel ainda pode ser produzido com biocatalisadores. Neste tipo de catálise utilizam-se enzimas chamadas lipases, que tem a função biológica de hidrolisar óleos e gorduras, liberando ácidos graxos, acilgliceróis e glicerol livre. Elas podem ser utilizadas tanto da transesterificação quanto na hidro esterificação de óleos e gorduras. Tem como vantagem a não formação de sabão, fácil separação dos ésteres, fácil recuperação do glicerol, baixo custo no tratamento de resíduos, além de condições brandas para a reação (RAMOS et al., 2011; JEGANNATHAN et al., 2008; ZENEVICZ, 2015).

As lipases podem ser obtidas a partir de fontes animais, vegetais e microbianas. Se imobilizadas, as enzimas ainda podem ser reutilizadas, sendo uma ótima alternativa para catálise de biodiesel devido a suas vantagens. Embora haja vantagens, esse tipo de catálise ainda não é usada industrialmente. Segundo os estudos realizados, é necessário otimizar as condições de reação, que ainda não superam o rendimento e tempo de reação de catálises básicas (JEGANNATHAN et al., 2008).

3.4 ESPINÉLIO

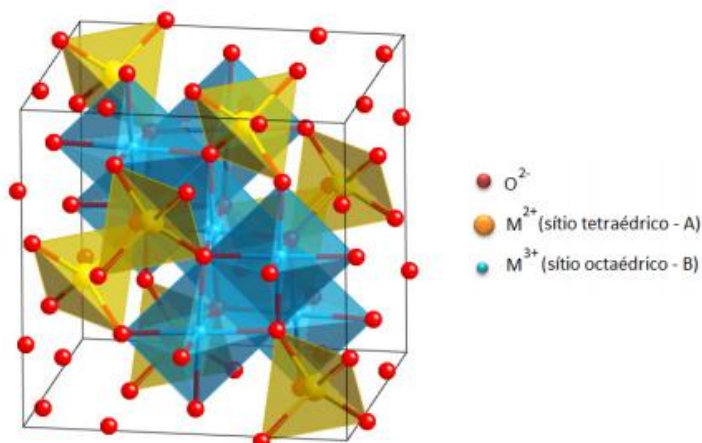
Espinélios são compostos isoestruturais que estão relacionados ao espinélio mineral, composto por $MgAl_2O_4$. Possuem fórmula geral AB_2O_4 , onde A e B são ocupados por cátions metálicos com carga 2^+ e 3^+ ou 4^+ e 2^+ .

São óxidos complexos com estrutura regular cúbica de face centrada. Essa estrutura possui 96 interstícios entre os ânions, sendo 64 octaédricos e 32 tetraédricos, porém, apenas 24 são ocupados por cátions, sendo 8 destes tetraédricos e 16 octaédricos. Os íons metálicos, com carga 2^+ e 3^+ ocupam, respectivamente um oitavo dos sítios tetraédricos e metade dos sítios octaédricos, dentro da estrutura (Figura 7).

Segundo Barth e Posnjak temos um espinélio normal se todos os íons A estiverem em sítios tetraédricos e os íons B estiverem em sítios octaédricos, e um espinélio invertido se os íons B ocuparem sítios tetraédricos e íons A sítios octaédricos, as posições dos íons podem ser verificadas através de análises estruturais (apud GRIMES, ANDERSON e HEUER, 1989).

Os oxigênios se encontram em disposição octaédrica, onde quatro íons de oxigênio rodearão íons bivalentes (Co^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , etc.) e seis íons de oxigênio cercarão íons trivalentes (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , etc.). Cada íon de oxigênio está ligado a um cátion bivalente e a três cátions trivalentes (ZASSO, 1997).

Esse tipo de óxido mostra-se capaz de fazer esterificação e transesterificação devido aos sítios octaédricos tenderem a ter caráter mais básicos que os sítios tetraédricos. Os íons comportados nos sítios tetraédricos e octaédricos, podem mudar o rendimento das reações de transesterificação por conta da acidez ou basicidade do íon metálico que ocupará as posições octaédricas e tetraédricas (SANKARANARAYANAN et al., 2013; FEITOSA et al., 2012).

Figura 7 – Estrutura de espinélio AB_2O_4 

Fonte: Autor.

3.4.1 Espinélios na Produção de Biodiesel

Os óxidos do tipo espinélio, tem se mostrado promissores em relação a tempo de reação e rendimentos na produção de biodiesel, possuem boa estabilidade química e térmica, o que previne que se dissolvam durante a reação e são de fácil preparação. Além disso, eles são catalisadores heterogêneos reutilizáveis (SANKARANARAYANAN et al., 2013).

Alguns estudos mostraram rendimentos superiores a 90% nas reações de transesterificação, como relata Peres (2016) no seu estudo com o Aluminato de Zinco ($ZnAl_2O_4$) e Aluminato de Cobalto ($CoAl_2O_4$), chegando a obter conversões de 94% e 91% respectivamente, com situação reacional de 10% de catalisador, razão molar de 9:1, temperatura de $150^{\circ}C$ e tempo de reação de 1 hora para transesterificação de óleos residuais.

Sankaranarayanan (2013), que investigou a atividade de vários óxidos do tipo espinélio em reações de transesterificação, reporta que os sítios octaédricos tendem a ter caráter mais básicos que os sítios tetraédricos, e que espinélios contendo alumínio contribuem mais para acidez do que as que contêm ferro ou cobalto. Nesse estudo, ele conseguiu conversões de aproximadamente 100% com espinélios de $ZnCo_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$ na transesterificação de 20g de óleo de girassol, razão

molar de 9:1 de metanol/óleo, temperatura de 180°C, 1g de catalisador e duração de duas horas. Em contrapartida, espinélios de NiFe_2O_4 , CuAl_2O_4 , NiAl_2O_4 e CoAl_2O_4 , obtiveram conversões bem menores de 60% para baixo, com as mesmas condições e 10 horas de reação.

Mapossa (2015) estudou o desempenho do espinélio de ZnFe_2O_4 , chegando a obter 99% de conversão em esterificação e 68% em transesterificação metílica de razão molar 12:1, temperatura de 180°, tempo de reação de 1 hora, 2% de catalisador e 10g de óleo de soja.

Abaixo segue um quadro com os tipos de catalisadores utilizados, assim como algumas condições reacionais.

Quadro 1 – Sistemas de catálise heterogênea para produção de biodiesel utilizando óxidos do tipo espinélio

Tipo de composto	Álcool:óleo/%cat	Óleo/álcool	Tempo (h)	Temp. (°C)	Reator (biodiesel)	Rendimento.	Referência
ZnAl ₂ O ₄	40:1/1-10%	Óleo residual/etanol e metanol	2	60 - 200	Aço inox/ 700rpm.	~100%	Alves et al. (2012)
ZnAl ₂ O ₄	25:1/2-4%	Óleo de soja(10g) /metanol	3	200	Aço inox	~56%~49%	Dantas et al. (2011)
ZnAl ₂ O ₄ E Cu/ZnAl ₂ O ₄	4:1/1%	Ácido graxo/metanol	1	150	Aço inox	40% e 52%	Feitosa et al. (2012)
Li ₂ TiO ₃	12:1 – 30:1/ 2-10%	Óleo de soja(12,5g) /metanol	2	65	Balão de fundo plano com refluxo/ 300rpm	~98%	Dai et al. (2017)
SrAl ₂ O ₄	6:1/1,95g	Óleo de canola/metanol	1/2	160	Autoclave, pressão 50barr	~89%	Mierczynski et al. (2015)
ZnFe ₂ O ₄	12:1/2%	Óleo de soja(10g) /metanol	1	180	Aço inox com refluxo e agitação	Est.~99% Trans.~71%	Mapossa et al. (2015)
ZnAl ₂ O ₄ e CoAl ₂ O ₄	9:1/10%	Óleo residual/metanol	1	100/150	700rpm	~94%; ~91%	Peres et al. (2016)
ZnFe ₂ O ₄ Ordem de conversão analisadas ZnAl ₂ O ₄ ~ZnFe ₂ O ₄ ~ZnCo ₂ O ₄ >CuAl ₂ O ₄ > NiAl ₂ O ₄ > NiFe ₂ O ₄ >CoAl ₂ O ₄	9:1/1g	Óleo de girassol, resíduos de óleo de cozinha e óleo de jatropa.	10	120-180	Aço / 600rpm. Aço inox em alta pressão	~98%	Sankaranarayanan et al. (2013)
MnFe ₂ O ₄	12:1/2%	Não cita/etanol e metanol	1	180	Aço inox com agitação e aquecimento.	~52%	Pereira et al. (2016)

Fonte: Autor

4 MATERIAIS E MÉTODOS

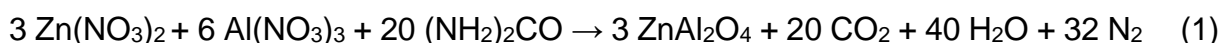
4.1 MATERIAL

Os catalisadores foram preparados a partir de nitratos de alumínio, nitrato de zinco, nitrato de cobre e ureia da marca Synth (Diadema, SP), todos com grau de pureza maior ou igual a 98%. O óleo vegetal utilizado foi o de grau alimentício, adquirido em estabelecimentos comerciais. Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Síntese dos catalisadores

Para a síntese do aluminato de zinco, foram utilizados os nitratos de zinco, alumínio e ureia (ALVES et al., 2009; DANTAS et al., 2011). A reação química para a formação do aluminato está disposta na equação (1):



A ureia foi previamente triturada em um almofariz e homogeneizada com os nitratos. A mistura foi transferida para um cadinho e colocada na mufla, com taxa de aquecimento de 25 °C/min até 400°C por 2 minutos. Em seguida a mufla foi aquecida até 500 °C e permaneceu nesta temperatura por 20 minutos. Após este processo, o cadinho foi retirado e esperou-se seu arrefecimento. Posteriormente, o material foi triturado, peneirado e pesado.

Para a síntese de Cu/ZnAl₂O₄, foram utilizados o aluminato de zinco preparado anteriormente e nitrato de cobre (FEITOSA et al., 2012). Para cada 5 g de aluminato de zinco, misturou-se 0,157 g de nitrato de cobre. A mistura foi diluída em 10 mL de água destilada e conduzida a chapa de aquecimento para evaporação quase total da água. Logo após foi levada a mufla com temperatura de 500°C por 3 horas. Posteriormente, a amostra foi triturada, peneirada e pesada.

4.2.2 Caracterização dos catalisadores

4.2.2.1 *Análise dos catalisadores por espectroscopia de absorção no infravermelho*

Os compostos produzidos foram analisados por espectroscopia de absorção no infravermelho no Laboratório de Química Probiótica (LQP) da UEL, no equipamento Bruker ATR Tensor 27. O espectro de absorbância foi registrado entre 4000 e 400 cm^{-1} a partir de um filme do composto depositado entre placas de KBr, com 16 scans e resolução de 2 cm^{-1} .

4.2.2.2 *Análise do catalisador de $\text{Cu/ZnAl}_2\text{O}_4$ por espalhamento dinâmico de luz*

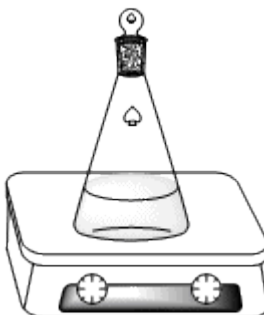
Esta técnica é uma das técnicas para medir o tamanho médio das partículas do material sintetizado. As análises de DLS (espalhamento dinâmico de luz) foram realizadas no Laboratório Multiusuário da UEM. Elas foram feitas em triplicata utilizando o equipamento Nanoplus onde 1 mL da amostra foi adicionado a uma cubeta de vidro e completado com água deionizada, na qual em seguida o laser é incidido e atinge a cubeta com a amostra sendo feita a leitura do tamanho médio das partículas. O meio dispersante utilizado foi água, temperatura de 25 °C, com tempo de equilíbrio de 30 segundos, ângulos de medição de 173° Backscatter (NIBS default) e duração de 10 segundos.

4.2.3 Produção de ésteres de biodiesel

Os ésteres foram produzidos utilizando dois sistemas. O primeiro foi composto por chapa de aquecimento, erlenmeyer de 50 mL com junta esmerilhada e tampa de polietileno e agitador magnético, seguindo o esquema da Figura 8.

Este sistema contou com as seguintes condições reacionais: 700 rpm de agitação, temperatura de 150°C, razões molares 3:1 para metanol e etanol, 10g de óleo de soja, 10% do catalisador ZnAl_2O_4 em relação a massa de óleo usada, 1 hora de reação.

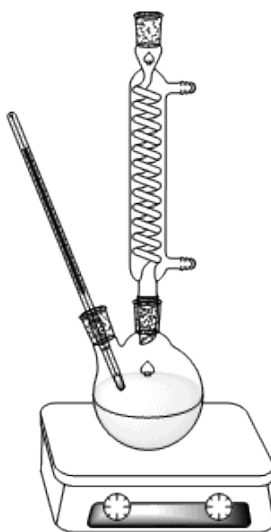
Figura 8 – Representação do sistema utilizando frascos Erlenmeyer para a produção de ésteres metílicos e etílicos



Fonte: Autor.

O segundo sistema foi composto por manta térmica, balão de fundo redondo de 50 mL, condensador acoplado a um sistema de refluxo e termômetro conforme o esquema da Figura 9.

Figura 9 – Representação do sistema de refluxo para a produção de ésteres metílicos e etílicos



Fonte: Autor.

Este sistema contou com homogeneização por pérolas de vidro, temperatura de 150°C, razões molares de etanol e metanol de 3:1, 10g de óleo de soja, 10% de catalisador, em relação a massa utilizada de óleo de soja, para ambos catalisadores e 1 hora de reação.

4.2.3.1 Análise cromatográfica dos ésteres produzidos

Para avaliação das concentrações dos ésteres etílicos predominantes nas amostras de biodiesel estudadas, utilizou-se uma massa média das amostras de biodiesel de 0,0250 g aferidas em balança analítica em tubos *ependorf*, às quais foi adicionado 500 μL de padrão C23:0 (Sigma-Aldrich) com concentração de 1,0 mg mL^{-1} e 500 μL de heptano.

Após agitação foram injetados 2 μL no cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massa (MS), utilizando as seguintes condições: coluna cromatográfica de sílica fundida RESTEK-RT2560 (100 m, 0,25 mm e 0,20 μm i.d., 100% biscianopropilpolisiloxano não ligado) a vazão do gás He foi determinada automaticamente pelo aparelho a partir das condições de injeção e propriedades da coluna, sendo a pressão da linha de 110 kPa, fluxo de He de 23,1 mL min^{-1} e a pressão da coluna de 0,28 kPa com fluxo linear de 11,1 mL min^{-1} , a razão de divisão da amostra (*split*) foi de 1/50, as temperaturas do injetor e detector foram 240 e 200°C, respectivamente.

A temperatura da coluna foi de 190°C por 2 min, sendo então elevada para 200°C a uma taxa de 1,2°C min^{-1} , permanecendo nesta temperatura por 2 min, novamente sendo então elevada para 230°C a uma taxa de 1°C min^{-1} , permanecendo nesta temperatura por mais 2 min. O tempo total de análise foi de 44 min.

A temperatura de interface do CG para o MS foi mantida em 240°C e o detector de massas foi programado no modo SCAN com varredura de massas razão m/z de 35 a 500 com início de varredura após 18 min para otimização do detector (corte do solvente).

As áreas dos picos foram determinadas pelo software Post Run. A identificação dos ácidos graxos foi baseada na comparação dos tempos de retenção, com os dos ésteres metílicos de amostras conhecidas de óleo de soja e óleo de linhaça e as quantificações foram efetuadas em relação ao padrão interno, tricosanato de metila (23:0).

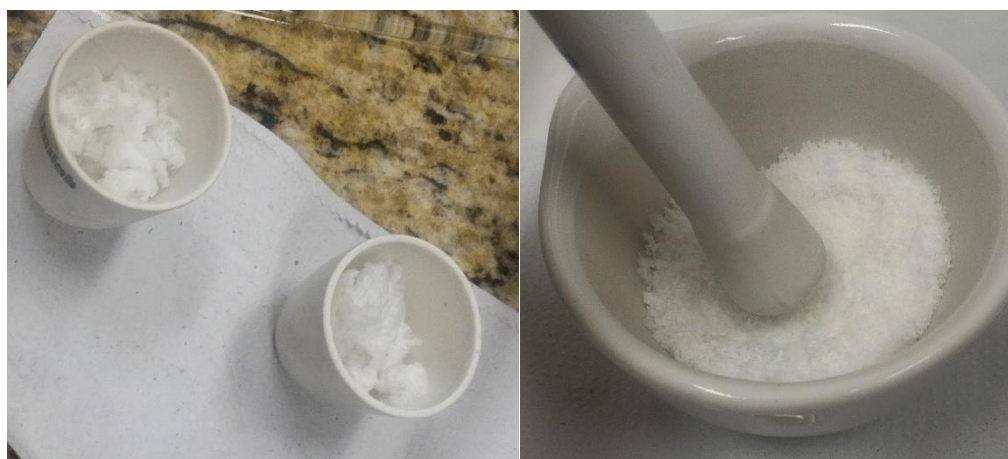
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1 ZnAl₂O₄

Conforme a Figura 10 o material obtido apresentou coloração branca, já reportada por Alves (2009) e Tiguman (2014).

Figura 10 – ZnAl₂O₄ após a reação de combustão



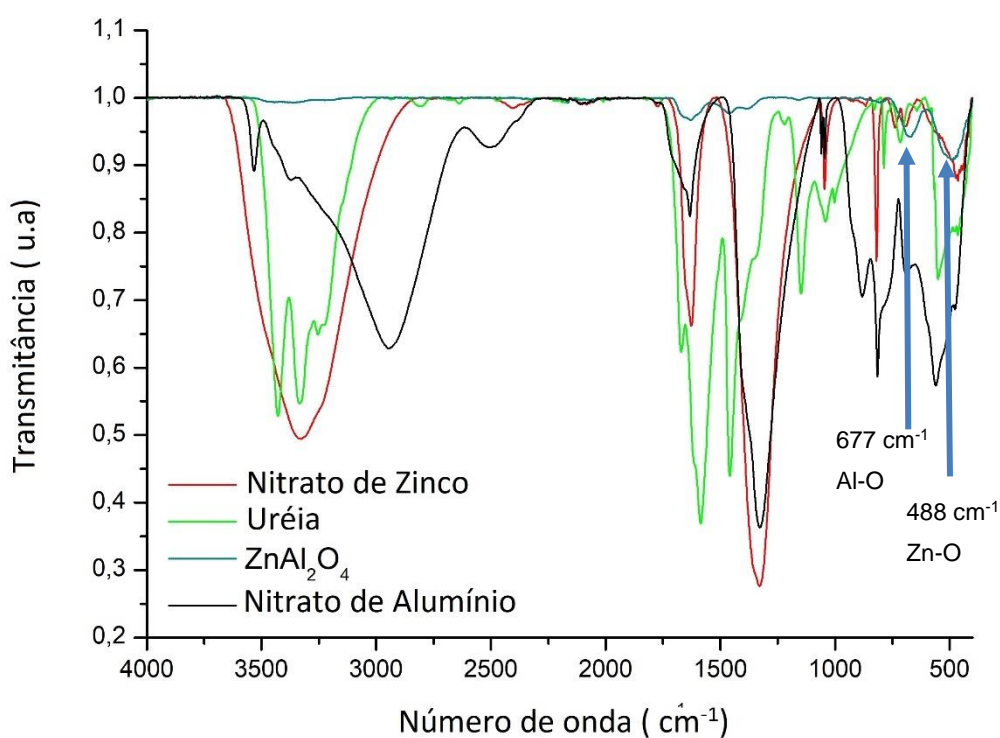
Fonte: Autor.

A análise feita por FT-IR teve como objetivo indicar a possibilidade da formação do aluminato de zinco. O espectro na Figura 11, relaciona os espectros dos precursores com o do material obtido, pelo fato da transmitância do espectro do aluminado de zinco estar muito baixa comparada com a dos precursores, a Figura 12 traz apenas o espectro do aluminato de zinco para facilitar a visualização das bandas.

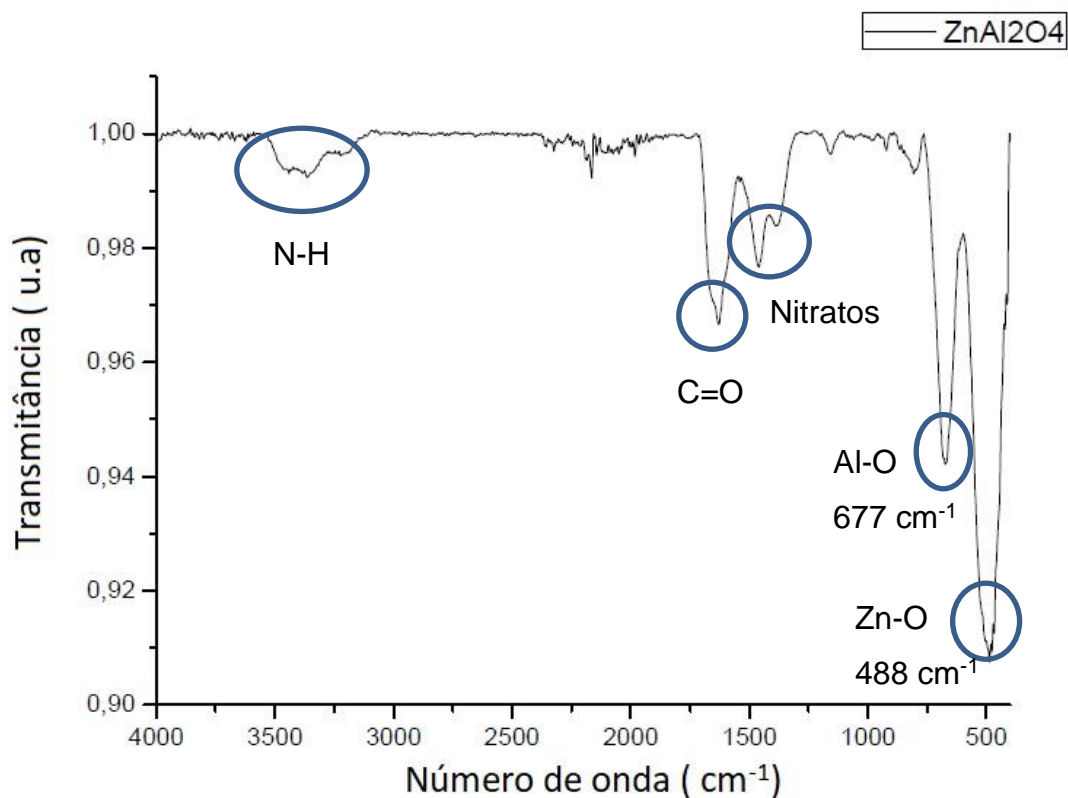
É possível perceber que as intensidades das bandas características referentes aos precursores diminuem significativamente comparando com as bandas do aluminato de zinco. Nota-se, porém, bandas na região de 3500 – 3070 cm⁻¹ referentes a ligação N-H, também na região de 1700 – 1630 cm⁻¹ relativas a ligação C=O e bandas na região de 1280 – 1180 cm⁻¹ referentes a ligação C-N, todas presentes na molécula de ureia. Observa-se também bandas na região de 1560 – 1350 cm⁻¹ relativas aos nitratos, para esta metodologia de síntese é esperado haver traços dos precursores (STRINGHINI et al, 2013).

As bandas referentes ao aluminato de zinco se encontram em 488 cm^{-1} , referentes ao estiramento da ligação Zn-O nas lamelas tetraédricas e em 677 cm^{-1} , devido ao estiramento Al-O nas lamelas octaédricas. A presença destas bandas indica a obtenção do aluminato de zinco com espinélio do tipo normal (FARHADI e PANAHANDHJOO, 2009; FEITOSA et al, 2012; DANTAS et al, 2011; ALVES et al, 2009).

Figura 11 – Espectro de FTIR dos precursores juntamente com o ZnAl_2O_4



Fonte: Autor

Figura 12 – Espectro de FTIR para o ZnAl_2O_4 

Fonte: Autor

5.1.2 Cu/ ZnAl_2O_4

A impregnação do cobre se deu com aquecimento do material em chapa de aquecimento e posteriormente levado a mufla. A Figura 13 mostra o material no aquecimento e o mesmo após a retirada da mufla.

Figura 13 – Impregnação do Cobre ao ZnAl_2O_4



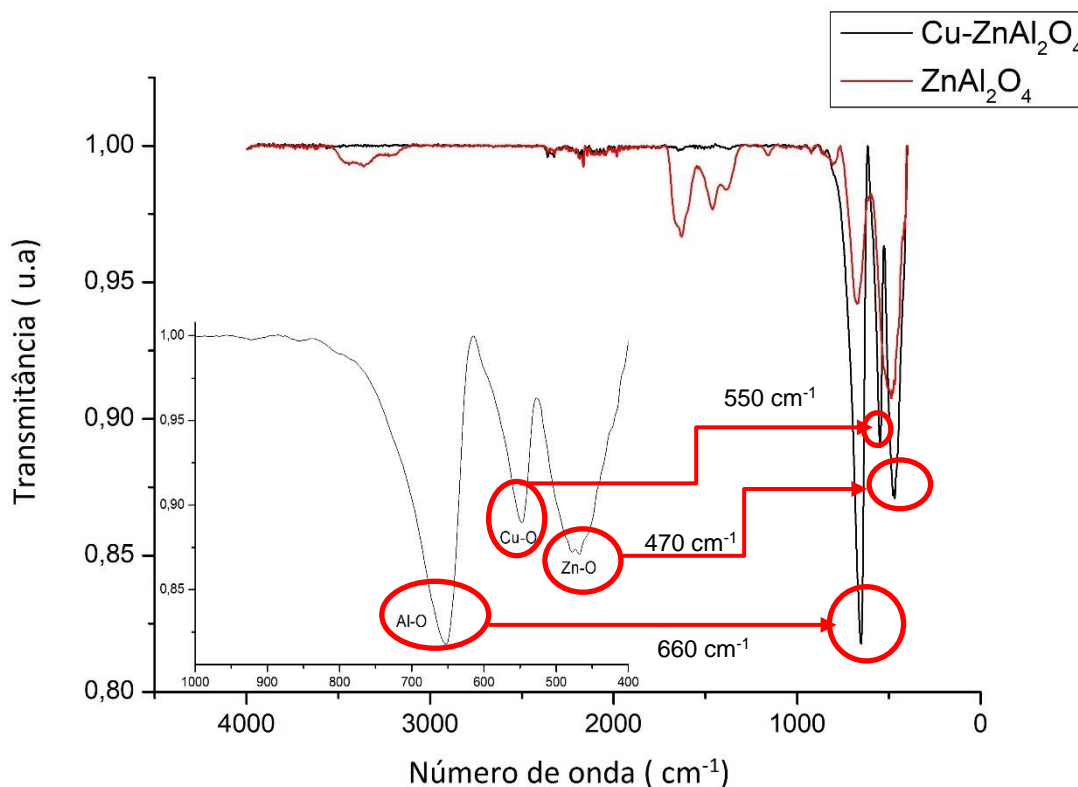
Fonte: Autor

Nota-se na Figura 14, a existências de bandas em 470 cm^{-1} , referentes ao estiramento Zn-O nas lamelas tetraédricas e em 660 cm^{-1} , relativos ao estiramento Al-O nas lamelas octaédricas, como visto anteriormente.

Comparando o espectro do aluminato de zinco com o aluminato impregnado com cobre, observa-se o aparecimento de uma nova banda entre o estiramento Al-O e o Zn-O. Para o composto CuAl_2O_4 , foram encontradas bandas em 450 cm^{-1} e 800 cm^{-1} referentes a estrutura de espinélio. Logo, pode-se inferir que a nova banda encontrada em 550 cm^{-1} possivelmente se refere a ligação Cu-O, segundo Weizhong (2008), as espécies isoladas de Cu^{2+} podem interagir fortemente com a alumina, o que pode resultar na formação de aluminato de cobre na superfície (MINDRU, 2015; WEIZHONG, 2008)

Deste modo, podemos assumir que obteve-se êxito na impregnação do cobre no ZnAl_2O_4 .

Figura 14 – Espectro de FTIR do ZnAl_2O_4 impregnado com Cu.

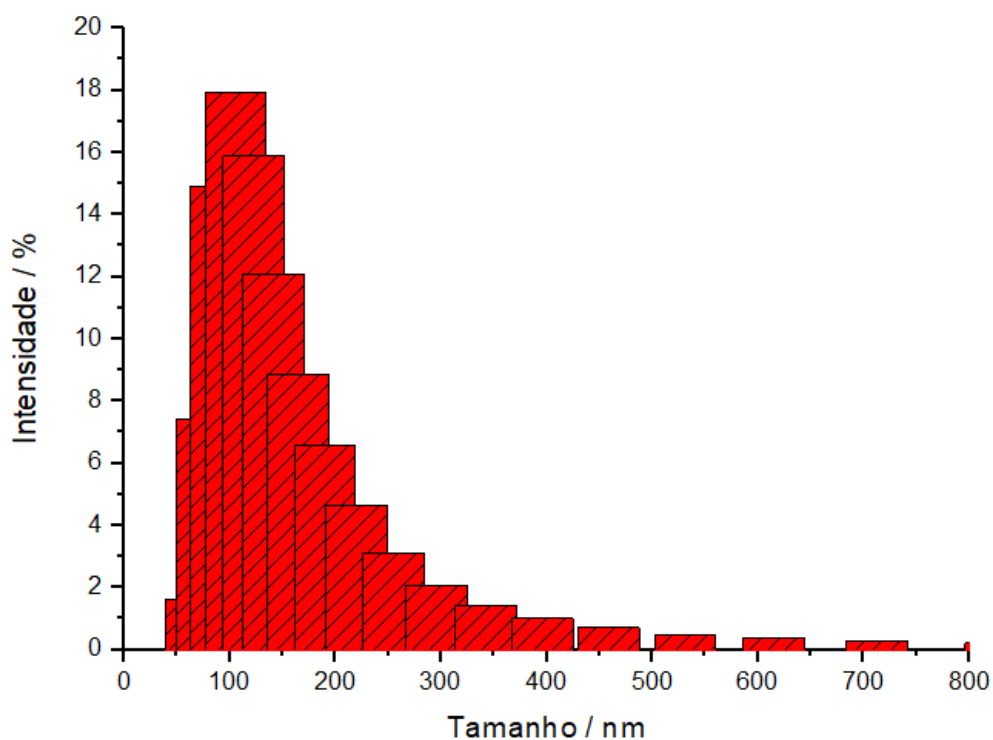


As análises por espalhamento dinâmico de luz foram conduzidas apenas com o catalisador dopado por motivo de disponibilidade.

A Figura 15, nos mostra a distribuição de tamanho das partículas de $\text{Cu/ZnAl}_2\text{O}_4$, no qual a média calculada do tamanho das partículas foi de 154,34 nm, comprovando que o catalisador sintetizado é de escala nanométrica.

Feitosa (2012) encontrou para o aluminato impregnado com cobre, tamanhos de partículas de 237 nm, calculadas a partir da área superficial, obtidos através de análise textural.

Comparativamente, na literatura, as análises do aluminato de zinco sem impregnação sintetizado por Feitosa (2012), mostraram aglomerados de partículas de 300 nm, com diâmetro médio de partículas de 7 nm para síntese utilizando resistência em espiral. Para síntese realizada na mufla, foram encontrados aglomerados com 0,7 μm constituídos por aglomerados menores de 65 nm com tamanho médio de partícula de 11 nm. Dantas (2011) encontrou tamanho de partículas de 151 nm com 3,8 nm de diâmetro.

Figura 15 - Gráfico de distribuição de tamanho das partículas de $\text{Cu/ZnAl}_2\text{O}_4$ 

5.2 ANÁLISE DOS ÉSTERES PRODUZIDOS

5.2.1 Síntese e rendimento da reação no sistema fechado

A reação para a produção de ésteres metílicos e etílicos em sistema fechado, se deu conforme a Figura 16.

Para este sistema, utilizou-se como catalisador apenas o aluminato de zinco, visto que essa metodologia foi aplicada como teste para a produção de ésteres.

Figura 16 – Produção de ésteres em frascos Erlenmeyer

Fonte: Autor

Encontraram-se dificuldades na aplicabilidade deste sistema. A análise em cromatografia gasosa não foi realizada em triplicata, pelo mesmo motivo de não se ter utilizado o catalisador impregnado com cobre.

Os resultados se encontram dispostos no Quadro 2.

Quadro 2 – Resultados dos ésteres obtidos nas reações em frascos Erlenmeyer

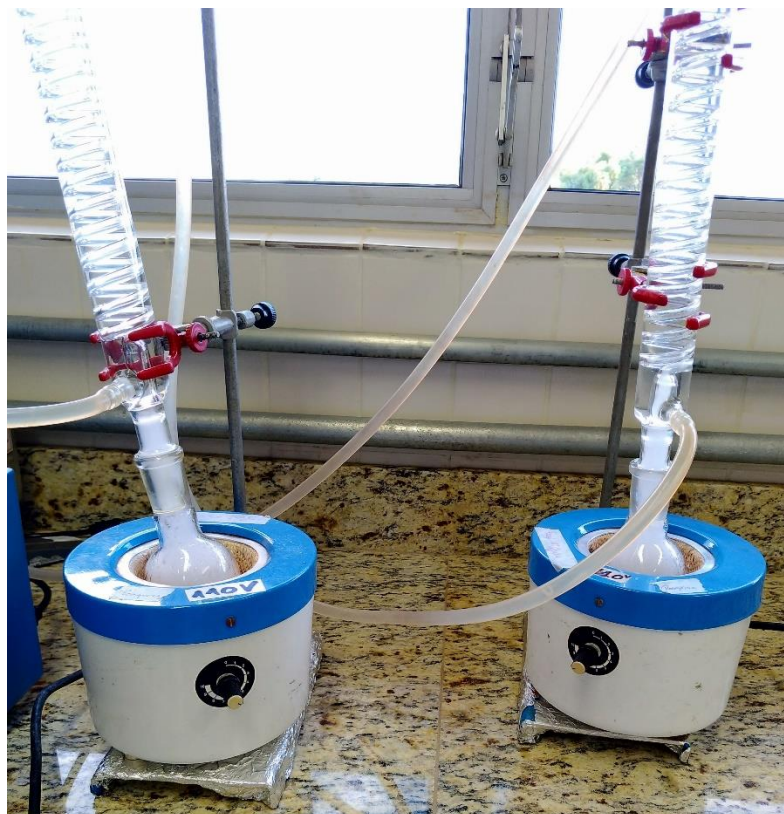
Tipos de ésteres	mg de éster/ g de biodiesel	Rendimento médio (%)
Etílicos	6,38	0,638
Metílicos	8,75	0,875

Fonte: Autor

5.2.2 Síntese e rendimento das reações utilizando sistema com refluxo

As reações para a obtenção dos ésteres metílicos e etílicos para analisar o poder catalítico dos catalisadores $ZnAl_2O_4$ e $Cu/ZnAl_2O_4$ foram conduzidas em sistema conforme a Figura 17.

Figura 17 – Produção de ésteres em sistema com refluxo



Fonte: Autor

Em virtude de o balão utilizado ter sido de apenas uma boca, a temperatura foi ajustada anteriormente conforme o aquecimento de cada manta de modo que ambos os sistemas atingissem a temperatura de 150°C. As reações contendo o catalisador impregnado foram realizadas sem as pérolas de vidro para a agitação.

A separação dos ésteres se deu por meio de um funil de separação, conforme a Figura 18 e 19, lavagens com água destilada previamente aquecida foram feitas para facilitar a separação do glicerol produzido e álcool que não reagiu.

Figura 18 – Separação dos ésteres obtidos utilizando ZnAl_2O_4 como catalisador



Fonte: Autor

Figura 19 – Separação dos ésteres obtidos utilizando $\text{Cu/ZnAl}_2\text{O}_4$ como catalisador



Fonte: Autor.

A coloração do óleo obtido quando se utilizou o catalisador impregnado tornou-se esverdeada na reação contendo álcool etílico e amarronzada na reação contendo álcool metílico. Essa mudança brusca de coloração, em comparação com o óleo obtido com o catalisador sem a impregnação, possivelmente se deve pela coloração do próprio catalisador em si.

Não houveram dificuldades na separação e na secagem do óleo obtido, embora parte do catalisador se acumule na base do funil.

Os resultados obtidos para os catalisadores estão apresentados no Quadro 3. O catalisador impregnado com cobre mostrou um aumento no rendimento dos ésteres metílicos de 15,5% e 17,9% para os ésteres etílicos.

Quadro 3 – Rendimentos dos ésteres obtidos em sistema com refluxo utilizando os catalisadores $ZnAl_2O_4$ e $Cu/ZnAl_2O_4$.

Tipo de éster	$ZnAl_2O_4$	$Cu/ZnAl_2O_4$
Etílico	0,831%	4,62%
Metílico	0,826%	5,27%

Fonte: Autor

Embora os rendimentos sejam abaixo do esperado comparado com os resultados encontrados na literatura (vide Quadro 1), os catalisadores se mostraram eficazes na transesterificação metílica e etílica do óleo de soja. O baixo rendimento provavelmente se deve pelas condições reacionais adotadas neste trabalho, estas serão estudadas e otimizadas futuramente.

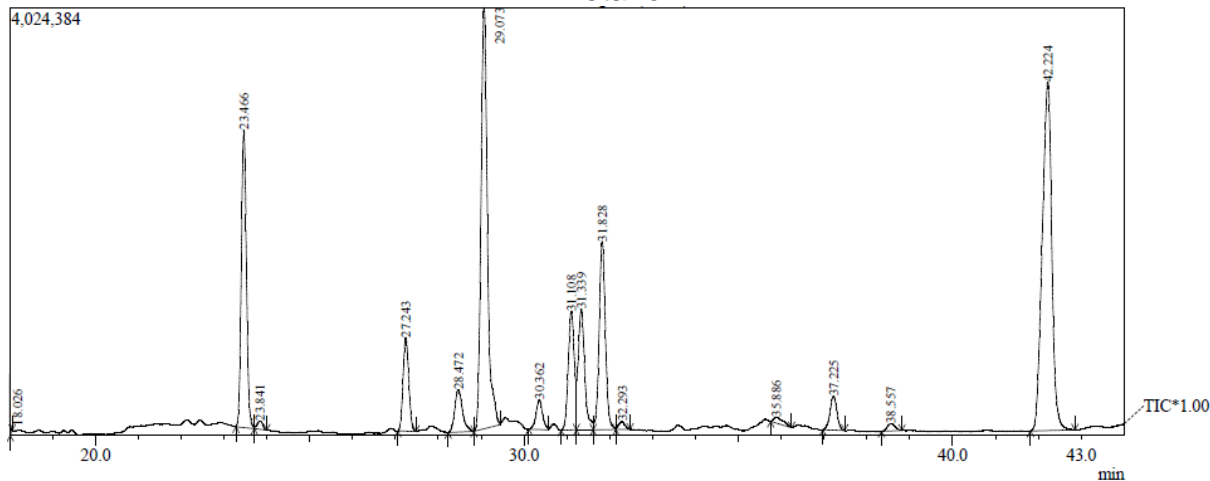
Apesar dos catalisadores homogêneos básicos e ácidos apresentarem conversões que chegam a 100% e 73% respectivamente, os catalisadores heterogêneos se mostram capazes de chegar a conversões próximas a 100% sem apresentar os contratempos e obstáculos encontrados na catálise homogênea e com a possibilidade de recuperação e reutilização do mesmo (PIETRE, 2006; ALVES et al, 2012).

Na Figura 20, encontra-se o cromatograma do biodiesel produzido com o catalisador impregnado e álcool metílico. Os ésteres encontrados e os tempos de retenção relativos a figura 20 se encontram no Quadro 4.

Os ácidos graxos presentes em maiores concentrações no óleo de soja comercial são: o linoleico (C18:2), o oleico (C18:1), o palmítico (C16:0), o esteárico

(C18:0), o behênico (C22:0), o araquídico (C20:0), o linolênico (C18:3), entre outros (CANDEIA,2008).

Figura 20 - Cromatograma da amostra de biodiesel sintetizada com $\text{Cu/ZnAl}_2\text{O}_4$ e metanol



Fonte: Autor

Quadro 4 - Tempo de retenção e ésteres encontrados na amostra de biodiesel produzida com $\text{Cu/ZnAl}_2\text{O}_4$ e metanol

Tempo de retenção (min)	Éster
23.4	C16:0
27.2	C18:0
28.4	C18:1
29.0	C18:2
31.8	C20:0
31.3	C18:3 Trans
31.8	C18:3
37.2	C22:0
42.2	C23:O - Padrão

Fonte: Autor

Conforme os resultados observados na Figura 20 e no Quadro 4, os ésteres produzidos condizem com os ácidos graxos encontrados em maior concentração no óleo de soja, o que indica que os catalisadores são capazes de esterificar ácidos graxos (MARQUES, 2010).

A grande diferença obtida de rendimentos das reações, nos mostra que o poder catalítico do catalisador impregnado é 15,5% maior quando utilizado o álcool metílico e 17,9% quando utilizado o etílico comparado ao catalisador sem impregnação do cobre. Esses resultados se assemelham aos resultados obtidos por Feitosa (2012).

Segundo Feitosa, a impregnação de cobre ao aluminato de zinco provoca uma diminuição na área superficial e diminuição do volume dos poros na estrutura, o que possivelmente aumenta o poder catalítico deste composto (FEITOSA, 2012).

Os catalisadores foram facilmente recuperados utilizando bomba a vácuo com lavagem de hexano (Figura 21), futuramente, os mesmos serão reutilizados e reavaliados quanto a seus rendimentos para as reações de produção de biodiesel.

Figura 21 – Catalisadores recuperados



Fonte: Autor

5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como citado na seção 3.4.1, Sankaranarayanan (2013), investigou a atividade de vários óxidos do tipo espinélio em reações de transesterificação, e reportou que os sítios octaédricos tendem a ter caráter mais básico que os sítios tetraédricos, e que espinélios contendo alumínio contribuem mais para acidez do que as que contêm ferro ou cobalto (SANKARANARAYANAN, 2013).

Logo, podemos supor que as lamelas contendo o íon de zinco na estrutura do óxido são capazes de realizar esterificações e transesterificações e que, embora o alumínio seja um ácido de Lewis e também contribua para a acidez do composto, ele é responsável pela basicidade do mesmo, possivelmente, é a lamela octaédrica que

permite que as condições de reação se assemelhem com as utilizadas para catalisadores básicos homogêneos.

A eficácia deste catalisador, então, se deve não somente pelo fato de ser um catalisador heterogêneo, mas também pela possibilidade de se obter rendimentos altos com condições reacionais brandas e curtos períodos de tempo segundo os resultados obtidos na literatura. Isso mostra estar relacionado com o fato de o catalisador possuir sítios básicos e ácidos em sua estrutura e por esse motivo, ser versátil e facilitar a escolha da matéria prima, visto que a mesma não precisa ser pré tratada para a retirada de ácidos graxos livres ou água.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a reação de combustão se mostrou eficiente na obtenção do catalisador $ZnAl_2O_4$, embora houvessem pequenos traços dos precursores.

O procedimento utilizado para impregnação se mostrou efetivo e aumentou o poder catalítico em aproximadamente 16%.

Ambos os catalisadores se mostraram eficazes para a produção de ésteres metílicos e etílicos de biodiesel, sendo o catalisador impregnado mais eficiente e os rendimentos dos ésteres metílicos serem ligeiramente maiores que os dos etílicos.

Notou-se que se faz necessária uma otimização dos parâmetros reacionais e dos aparatos, visto que na literatura poucos são produzidos com sistema de refluxo e quando são, utilizam-se tempos reacionais maiores.

Para estudos futuros, se fará o teste de duração e eficácia do catalisador recuperado, assim como novos parâmetros reacionais.

REFERÊNCIAS

AHMAD, M. et al. Biodiesel Production. In: _____. **Practical handbook on biodiesel production and properties**. Boca Raton: CRC Press, 2013, p. 11-36.

ALVES, C. T. et al. Transesterification of waste frying oils using $ZnAl_2O_4$ as heterogeneous catalyst. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 1928-1945, 2012.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 25 de maio de 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Informações de mercado**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>>. Acesso em: 25 de maio de 2018.

ARAÚJO, N. O. et al. Desempenho de catalisador magnético em esterificação metílico do óleo de soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22, 2016, Natal. **Anais...**

BIOBLOG. **As 4 gerações de biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.bioblog.com.br/as-4-geracoes-de-biocombustiveis/>>, 2016. Acesso em: 20 de Maio de 2018.

BIODIESELBR. **Biocombustíveis – Da primeira a quarta geração**. Disponível em: <http://portal.ftc.br/bioenergia/wp-content/uploads/2010/05/artigo_2.pdf>, 2008. Acesso em: 20 de Maio de 2018.

BRASIL. **Decreto-Lei nº62/2006**, 21 de março de 2006.

CANDEIA, Roberlucia Araújo. Biodiesel de Soja: Síntese, degradação e misturas binárias. **Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa**, 2008.

CARTONI, C. R. **Avaliação de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel metílico derivado do óleo de soja: análise técnica, econômica e ambiental**. 2009. 86 f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Novos materiais e Química Fina) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena. Lorena, 2014.

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética. **Resolução nº 11**, de 14 de dezembro de 2016. Disponível em: <https://www.diariodasleis.com.br/legislacao/federal/exibe_artigo.php?ifl=235478>. Acesso em: 25 de junho de 2018.

CUNHA, R. B. L., et al. Síntese e caracterização de ferritas de cobalto e avaliação do desempenho na transesterificação metílica de duas fontes lipídicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 55, 2011, Porto de Galinhas. **Anais...**

DAI, Y. M., KAO, I. H., CHEN, C. C. Evaluating the optimum operating parameters of biodiesel production process from soybean oil using the Li₂TiO₃ catalyst. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.70, p. 260-266, 2017

DANTAS, B. B., CUNHA, R. B. L., SILVA, A. S., LEAL, E., COSTA, A. C. F. M. Síntese por reação por combustão do ZnAl₂O₄ e sua aplicação na alcóólise metílica do óleo de soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 55, 2011, Porto de Galinhas. **Anais...**

EIA. **International energy outlook 2017**. Disponível em: <<https://www.eia.gov/outlooks/ieo/>>. Acesso em: 19 de maio de 2018.

ENMC. **Tipos de biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.enmc.pt/pt-PT/atividades/biocombustiveis/explicador/tipos-de-biocombustiveis/>>. Acesso em: 20 de maio de 2018.

ETIP Bioenergy. **Biofuels for use in road transport overview**. Disponível em: <<http://www.etipbioenergy.eu/value-chains/products-end-use/end-use/road-transport>>. Acesso em: 21 de maio de 2018.

FALCÃO, M. D. S. **Síntese, caracterização e estudo da atividade catalítica de partículas magnéticas de SrO/CoFe₂O₄ frente a reação de transesterificação de óleo de babaçu**. 2016. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Terezina, 2016.

FARHADI, Saeid; PANAHANDEHJOO, Somayeh. Spinel-type zinc aluminate (ZnAl₂O₄) nanoparticles prepared by the co-precipitation method: A novel, green and recyclable heterogeneous catalyst for the acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 382, n. 2, p. 293-302, 2010.

FEITOSA, Alex Cavalcanti et al. Characterization and Efficiency of ZnAl₂O₄ Spinel Synthesized by Combustion Reaction on the Esterification and Transesterification of Soybean Oil. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications, 2012. p. 1919-1924.

FEITOSA, A. C. et al. Avaliação do desempenho do catalisador ZnAl₂O₄ e Cu/ZnAl₂O₄ na reação de esterificação de ácidos graxos em biodiesel. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CERÂMICA, 1, 2012, Curitiba. **Anais...**

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.

GRIMES, Robin W.; ANDERSON, Alfred B.; HEUER, Arthur H. Predictions of cation distributions in AB₂O₄ spinels from normalized ion energies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, n. 1, p. 1-7, 1989.

HILL, J. et al. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. **Proceedings of the National Academy of sciences**, v. 103, n. 30, p. 11206-11210, 2006.

JEGANNATHAN, K. R. et al. Production of biodiesel using immobilized lipase—a critical review. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 28, n. 4, p. 253-264, 2008.

KNOTHE, G., VAN GERPEN, J. Basics of the Transesterification Reaction. In: KNOTHE, G., KRAHL, J., VAN GERPEN, J. **The biodiesel handbook**. Illinois: AOCS Press, 2015. p.34-49.

LV, Weizhong et al. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of spinel CuAl₂O₄ nanoparticles by a sonochemical method. **Journal of alloys and compounds**, v. 479, n. 1-2, p. 480-483, 2009.

MAPOSSA, A. B. et al. Síntese do ferroespinélio ZnFe₂O₄ e avaliação do seu desempenho em reações de esterificação e transesterificação via rota metálica. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 10, n. 3, p. 137-143, 2015.

MAPOSSA, A. B., COSTA, J. D. A. Influência do potencial zeta e pH na atividade catalítica de ferritas NiFe₂O₄ e ZnFe₂O₄ para obtenção de biodiesel por reação de esterificação via rota metálica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 60, 2016, Águas de Lindóia. **Anais...**

MARQUES, Marcelo Volpato et al. Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 978-980, 2010.

MIERCZYNSKI, P. et al. SrAl₂O₄ spinel phase as active phase of transesterification of rapeseed oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 176-183, 2015.

MINDRU, Ioana et al. Copper aluminate spinel by soft chemical routes. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 154-164, 2016.

MORAES, P. G. P. **Síntese, caracterização estrutural, espectroscópica e análise do potencial fotocatalítico do aluminato de cobalto e potencial catalítico na preparação do biodiesel**. 2014. 144 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto, 2014.

PARAWIRA, W. Biotechnological production of biodiesel fuel using biocatalysed transesterification: a review. **Critical reviews in biotechnology**, v. 29, n. 2, p. 82-93, 2009.

PEREIRA, K. D. O. et al. Aplicação de nanopartícula magnética do tipo MnFe₂O₄ como catalisador em reação de esterificação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22, 2016, Natal. **Anais...**

PEREIRA, K. D. O. et al. Avaliação catalítica de ferros spinélio MFe₂O₄ (M= Cu, Co, Mn e Ni) em reação de transesterificação visando obtenção de biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIA DOS MATERIAIS, 21, 2014, Cuiabá. **Anais...**

PERES, R. S. et al. Óxidos metálicos do tipo espinélio como catalisadores na produção de biodiesel a partir de óleo e gordura residual. **AS&T ACTA Scientiae & Technicae**, v. 4, n. 2, 2016.

PIETRE, MK de. Produção de biodiesel usando catalisadores homogêneos e heterogêneos ácidos e básicos. **Universidade Estadual do Norte Fluminense**, 2006.

PORTAL DAS ENERGIAS RENOVÁVEIS. **Biocombustíveis líquidos**. Disponível em:
<http://energiasrenovaveis.com/DetalheConceitos.asp?ID_conteudo=66&ID_area=2&ID_sub_area=2> Acesso em: 20 de Maio de 2018.

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista virtual de química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

SANKARANARAYANAN, T. M. et al. Catalytic properties of spinel-type mixed oxides in transesterification of vegetable oils. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 379, p. 234-242, 2013.

SARIN, A. **Biodiesel: production and properties**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2012.

STRINGHINI, Fabiane Marconato et al. Synthesis of porous zinc aluminate spinel ($ZnAl_2O_4$) by metal-chitosan complexation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 588, p. 305-309, 2014.

TEIXEIRA, C. B., JUNIOR, J. V. M., MACEDO, G. A. Biocatalysis combined with physical technologies for development of a green biodiesel process. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 33, p. 333-343, 2014.

TIGUMAN, K. T., DIAS, R. V. D. S. **Estudo da síntese, caracterização e aplicação do aluminato de zinco na transesterificação de óleos de soja e residual de fritura para produção de biodiesel**. 2014. 66 f. Monografia (Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2014.

ZASSO, C. F. A Influência da Granulometria de Corantes e Esmaltes no Desenvolvimento das Cores, **Cerâmica Industrial**. 2, 41-50 (1997).

ZENEVICZ, M. C. P. **Hidroesterificação enzimática de óleos de soja e de fritura em sistema de ultrassom**. 2015. 174 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2015.

WANG, Shi-Fa et al. A comparative study of $ZnAl_2O_4$ nanoparticles synthesized from different aluminum salts for use as fluorescence materials. **Scientific reports**, v. 5, p. 12849, 2015.