

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

DANIELA CHINAZZO

**ESTUDO DA IMOBILIZAÇÃO DE BÁRIO SOBRE SÍLICA E APLICAÇÃO
CATALÍTICA PARA SÍNTESE DE BIODIESEL**

Porto Alegre

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

DANIELA CHINAZZO

**ESTUDO DA IMOBILIZAÇÃO DE BÁRIO SOBRE SÍLICA E APLICAÇÃO
CATALÍTICA PARA SÍNTESE DE BIODIESEL**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do curso de Química, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química

Prof(a). Dr(a). Márcia Martinelli
Orientadora

Prof(a). Dr(a). Maria do Carmo Martins Alves
Co-orientadora

Porto Alegre

2017

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por terem me criado para eu ser o que eu quisesse ser, por nunca interferirem em minhas escolhas profissionais e pessoais, por terem me ensinado a nunca desistir dos meus objetivos e por nunca deixarem de acreditar na importância do conhecimento.

Aos meus irmãos, cunhados e marido por fazerem parte dos momentos mais importantes da minha vida, por partilharem comigo os melhores e piores momentos nesses longos anos de idas e vindas para Porto Alegre.

A professora Márcia Martinelli pela imensa confiança depositada, pela paciência, compreensão e apoio no decorrer desses últimos meses e principalmente pela oportunidade de aprendizado que me proporcionou.

A professora Maria do Carmo Martins Alves pelas contribuições e ensinamentos.

A minha querida amiga Adriana por estar sempre disposta e disponível a me ajudar nas mais diversas áreas do conhecimento e da vida, obrigada por fazer parte da minha vida.

A todos os técnicos do laboratório de preparação, professor Marco Ferrão e professor Vladimir Lavayen e professor Diogo Pompéu de Moraes pelo apoio e contribuições para meu trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	5
ABSTRACT	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS.....	8
1. INTRODUÇÃO.....	9
2. OBJETIVOS.....	10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
3.1 HISTÓRICO.....	11
3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA.....	14
3.3 TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA.....	16
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	19
4.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	19
4.2 EQUIPAMENTOS E ANÁLISES	19
4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	19
4.2.2 Difração de Raios – X (DRX).....	19
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	20
4.2.4 Espectroscopia na região do Infravermelho (IR).....	20
4.2.5 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS).....	20
4.2.6 Análise de Índice de Iodo.....	20
4.2.7 Análise de Índice de Acidez.....	21
4.3 IMPREGNAÇÃO ÚMIDA.....	21
4.4 SÍNTESE DO BIODIESEL	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	23
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	23
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA.....	26
5.3 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA	27
5.4 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA NA REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	33
5.5 AVALIAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE LIXIVIAÇÃO.....	34
6. CONCLUSÕES.....	36
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a utilização de um sólido contendo 25% de bário impregnado em sílica, sintetizado através da técnica de impregnação úmida, como catalisador heterogêneo para obtenção de biodiesel através da reação de transesterificação do óleo de soja. O sólido identificado como 25Ba/SiO₂ foi caracterizado através das técnicas tradicionais para o estado sólido, como Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O sólido apresentou como única fase cristalina o BaSiO₃ ortorrômbico. A síntese proposta para o catalisador mostrou-se adequada, apresentando repetibilidade e reprodutividade do método. Os estudos da atividade catalítica apresentaram resultados substanciais, atingindo valores de conversão superiores a 93%. A caracterização do biodiesel obtido após as reações foi feita de forma quantitativa através de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ¹H) e qualitativamente através de Espectroscopia por Infravermelho (IV). Nas reações de reuso o catalisador apresentou atividade catalítica, com rendimento de 60%. O fato da redução do percentual de óleo de soja convertido em biodiesel, aliado a presença do metal bário nas águas de lavagem das reações corroboram para a ocorrência de lixiviação e possivelmente contribuição da catálise homogênea no processo. O sólido 25Ba/SiO₂ mostrou-se promissor como catalisador heterogêneo devido sua fácil obtenção, robustez e estabilidade apresentando um percentual de conversão de óleo de soja em biodiesel de aproximadamente 60% nas reações de reuso. Estudos futuros poderiam indicar os meios para o uso comercial deste catalisador.

Palavras-chave: Catalisador heterogêneo. Transesterificação via catálise heterogênea. Biodiesel via catálise heterogênea. Síntese de catalisador de bário.

ABSTRACT

In this work the utilization of a solid with 25% of barium content impregnated in silica, which was synthesized through the wet impregnation technique, was studied as a heterogeneous catalyst to obtain biodiesel production based on the transesterification reaction of soybean oil. The solid, identified as 25Ba/SiO₂, was characterized through traditional techniques of solid state, such as X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy. The solid was characterized as orthorhombic BaSiO₃ as the only crystalline phase. The proposed synthesis turned out proper as the results had procedure presented good repeatability and reproducibility. The catalytic activity studies showed substantial results, reaching out over 93% of conversion. The biodiesel was characterized by quantitatively analysis through Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (¹H NMR) techniques and qualitatively through Infrared Spectroscopy (IR). Tests for reuse of catalysts showed that the catalytic activity was kept at 60%. The reduction of the percentage of soybean oil converted to biodiesel on the reuse test of the catalyst together with the presence of the barium metal in the reaction washing waters, may corroborate on some leaching processes and possibly with homogeneous catalysis reaction. The 25Ba/SiO₂ as heterogeneous catalyst showed good characteristics such as it is easy to obtain, robustness, stability, excellent conversion in biodiesel and reuse. Future studies could indicate the means for the commercial use of this catalyst.

Keywords: Heterogeneous Catalyst. Transesterification through heterogeneous catalysis. Biodiesel through heterogeneous catalysis. Synthesis of barium catalyst.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção mensal de biodiesel no Brasil. ⁵	12
Figura 2 - Representação simplificada das etapas da reação de transesterificação, onde R = cadeia alifática dos ácidos graxos que compõem a matéria graxa utilizada e R' = radical metila ou etila, de acordo com o álcool utilizado (adaptado da referência 8).	14
Figura 3 - Reação de transesterificação via catálise homogênea em meio alcalino.	15
Figura 4 - Conjunto reacional utilizado: reator de aço inox, controle de temperatura interno e controle da temperatura do banho térmico, controle de pressão.	22
Figura 5 - Difrátogramas de bário suportados em sílica.	24
Figura 6 - Difrátogramas comparativos entre o sólido 25Ba/SiO ₂ e o BaO cúbico e BaO ₂ Tetragonal.	25
Figura 7 - Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a Amostra 3 ampliada 270x (esquerda) e 2000x (direita).	26
Figura 8 - Espectro de RMN de ¹ H do óleo de soja.	27
Figura 9 - Espectro de Infravermelho comparativo entre o óleo de soja e o produto obtido na reação 10A – DC.	29
Figura 10 - Espectro de RMN de ¹ H de biodiesel de óleo de soja produzido pela reação 10A – DC.	31
Figura 11 - Espectros de RMN de ¹ H que evidenciam a conversão do óleo de soja em biodiesel.	33
Figura 12 - Gráfico comparativo das conversões das reações iniciais e para as reações de reuso.	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos do óleo de soja.	15
Tabela 2 - Parâmetros reacionais testados.	22
Tabela 3 - Resultados da atividade catalítica.	28
Tabela 4 - Caracterização de constituintes do biodiesel por FT-IR.	30
Tabela 5 - Concentração de bário presente nas águas de lavagem.	35

1. INTRODUÇÃO

Diante da busca por fontes energéticas renováveis, observa-se aumento constante na produção mundial de biodiesel, por ser apontado como uma alternativa viável ao diesel de origem fóssil. O biodiesel apresenta um balanço de carbono praticamente nulo sendo por isso visto como uma arma na batalha contra o aquecimento global. Este biocombustível compreende uma mistura de mono ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa.

A transesterificação ou esterificação de óleos vegetais, com um álcool de baixo peso molecular (como exemplo: metanol) é o principal processo usado para produzir biodiesel. Atualmente, a maioria dos processos industriais usa catalisadores homogêneos. No entanto, os catalisadores heterogêneos têm surgido como alternativa promissora para a produção de biodiesel, já que são ambientalmente corretos e podem ser regenerados e reutilizados, o que não ocorre no processo atual.

Deste modo, a catálise heterogênea, por suas características próprias tornaria a produção de biodiesel ecologicamente mais correta, permitindo a reutilização do catalisador, uso em processos contínuos, facilidade na separação dos subprodutos e a obtenção de produtos mais puros. Assim promoveria uma economia de reagentes e o aumento do valor agregado de toda a cadeia produtiva.

Atualmente os materiais mais empregados nos processos de catálise heterogênea são: zeólitas, óxidos e sais inorgânicos, compostos de coordenação e líquidos iônicos, resinas trocadoras de íons, ácidos e bases orgânicos e materiais lamelares, sendo que este último inclui os hidroxissais lamelares (HSLs), os carboxilatos lamelares, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e os óxidos estruturados (LDOs) oriundos da calcinação controlada de HDLs.

Neste trabalho, utilizamos como ponto de partida para o desenvolvimento dos catalisadores, os resultados apresentados na dissertação de mestrado de Diego Paulo Ongaratto¹. Repetimos a síntese de obtenção do catalisador à base de Bário que apresentou maior conversão nas reações de transesterificação bem como as reações de transesterificação, a fim de estabelecer um perfil reacional e determinar quais as melhores condições reacionais de temperatura, pressão, tempo, quantidade de catalisador e razão molar álcool:óleo.

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

- a) sintetizar o catalisador heterogêneo através da técnica de impregnação via úmida para um sistema Ba/SiO₂ contendo a concentração de 25% de bário, partindo de um sal de bário (nitrato de bário - Ba(NO₃)₂) utilizando temperatura ambiente e calcinação;
- b) caracterizar o catalisador obtido por difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- c) verificar a atividade catalítica do catalisador nas reações de transesterificação do óleo de soja;
- d) avaliar as melhores condições reacionais;
- e) caracterizar os produtos obtidos no item “c” qualitativamente através de espectroscopia na região do infravermelho (IR) e quantitativamente através de ressonância magnética nuclear (RMN);
- f) avaliar a atividade catalítica na reutilização do catalisador heterogêneo;
- g) verificar a ocorrência de lixiviação do metal através de espectroscopia de absorção atômica (AAS).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 HISTÓRICO

Os biocombustíveis são uma fonte de energia secular. Rudolf Christian Karl Diesel (1853-1913), o inventor do motor de seu nome, no ano de 1912, quando submeteu a sua patente, num tempo onde a crise energética e as alterações climáticas ainda não eram discutidas, disse: “O uso de óleos vegetais para combustíveis de motores pode parecer insignificante hoje, mas tais óleos podem tornar-se produtos, no decorrer do tempo, tão importantes como o petróleo e o alcatrão de hulha na atualidade”.² Esta visão de Rudolf Diesel está cada vez mais atual.

O principal problema para a utilização direta de óleos vegetais como combustível nos motores é a elevada viscosidade dos mesmos. Buscando alterar esta característica, vários métodos foram considerados tais como diluição com etanol ou diesel fóssil, microemulsificação, pirólise e transesterificação, reação pela qual se obtêm ésteres de ácidos graxos comumente chamados de biodiesel.³

O biodiesel é produzido em escala comercial na Europa desde 1992. Os primeiros estudos para criação de uma política para inclusão do biodiesel na matriz energética do Brasil iniciaram em 2003 com a criação da Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel (CEIB), do Grupo Gestor (GG) e com o lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) em 2004 pelo governo federal. A adição do biodiesel ao diesel fóssil teve início de maneira experimental ainda no ano de 2004 e passou a ter caráter obrigatório através do Art. 2º da Lei 11.097/2005 que determinou a mistura de 2% de biodiesel a partir de janeiro de 2008. Esse percentual teve aumento gradativo atingindo os seguintes valores: 3% - Julho/2008, 4% - Julho/2009, 5% - Janeiro/2010, 6% - Agosto/2014, 7% - Novembro/2014. A Lei nº 13.623/2016 determina o cronograma de aumento a partir de março de 2017, atingindo 10% até março de 2019.⁴

A Figura 1 apresenta os dados da produção mensal de biodiesel contabilizados a partir de março de 2005.

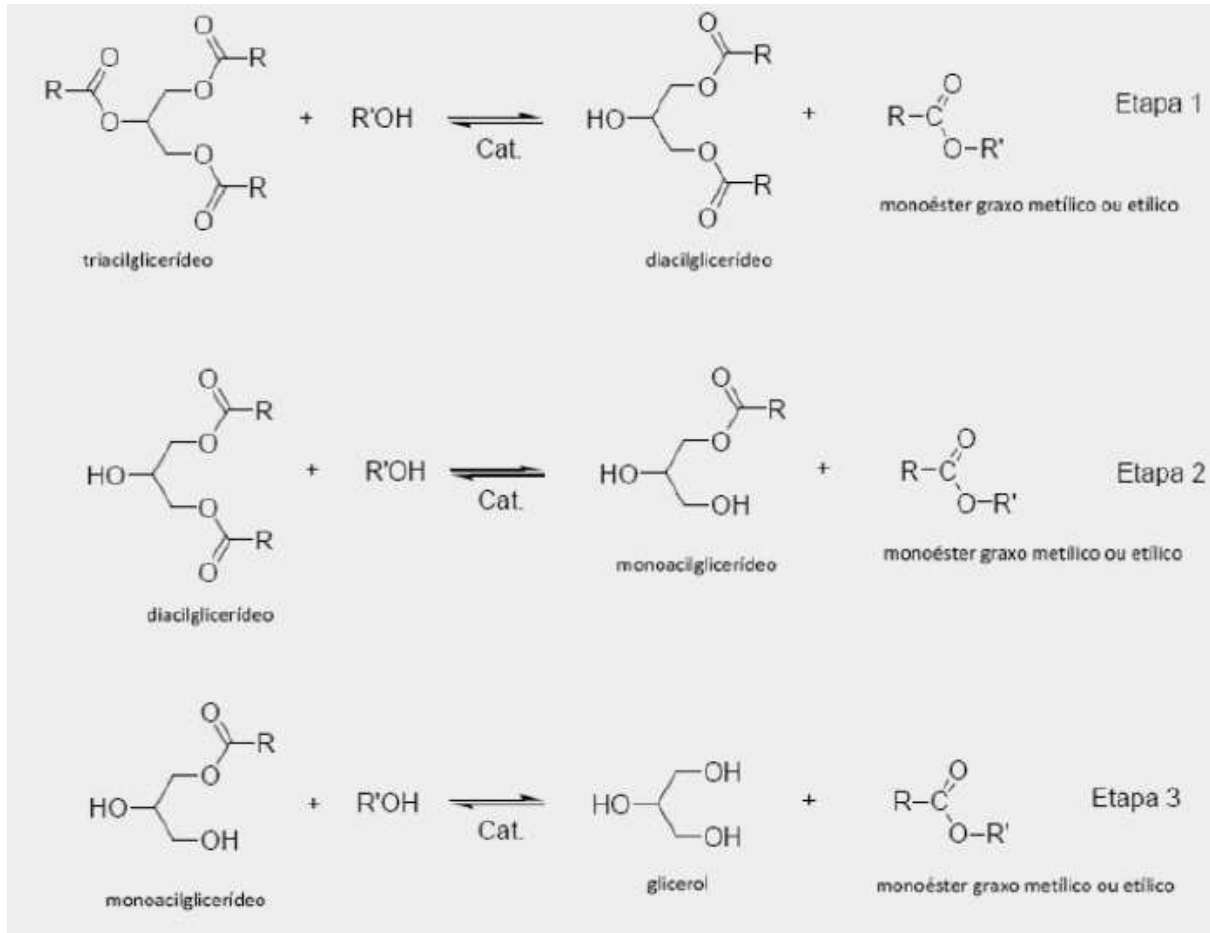
O processo que ainda predomina para a produção industrial do biodiesel é a transesterificação via catálise homogênea em meio alcalino. Trata-se de um processo já consolidado industrialmente com balanços mássicos e energéticos bem conhecidos e com plantas e equipamentos bem dimensionados capazes de produzirem biodiesel com a qualidade especificada em qualquer legislação vigente mundialmente.⁶

Apesar de ser um processo consolidado, a transesterificação via catálise homogênea apresenta diversas desvantagens tais como a produção de sabão através da saponificação dos triacilglicerídeos e/ou dos ésteres monoalquílicos formados, a necessidade da utilização de óleos com baixo teor de ácidos graxos livres para evitar o consumo de catalisador e assim reduzir o rendimento do processo e também é importante que o material graxo utilizado no processo possua baixo teor de umidade para evitar o deslocamento do equilíbrio químico em favor da hidrólise do alcóxido.⁷

As reações que envolvem catalisadores são chamadas de reações catalíticas e são classificadas em catálise homogênea – quando catalisador e as substâncias envolvidas apresentam apenas uma fase e catálise heterogênea – quando o catalisador e as substâncias envolvidas apresentam mais de uma fase.

As reações catalíticas são industrialmente empregadas na obtenção de incontáveis produtos de relevância econômica utilizados no nosso dia-a-dia, dentre os quais se destaca o biodiesel. A principal forma de obtenção de biodiesel é através da reação catalítica chamada de transesterificação, na qual um éster é transformado em outro através de três etapas sucessivas da troca dos grupos alcóxidos de um álcool de cadeia curta com os triglicerídeos de óleos vegetais e gorduras na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerina.^{9,10} As etapas da reação de transesterificação podem ser acompanhada através da Figura 2.

Figura 2 - Representação simplificada das etapas da reação de transesterificação, onde R = cadeia alifática dos ácidos graxos que compõem a matéria graxa utilizada e R' = radical metila ou etila, de acordo com o álcool utilizado (adaptado da referência 8).



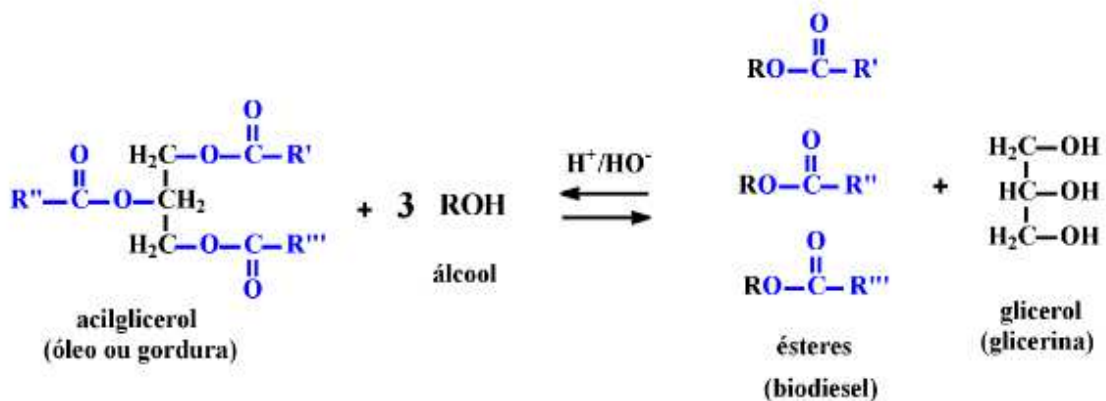
3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA

O processo de catálise homogênea pode ser realizado tanto utilizando catalisadores alcalinos quanto ácidos. Os principais catalisadores homogêneos utilizados nas catálises ácidas e básicas são respectivamente ácido sulfúrico e hidróxido de sódio e/ou potássio por tratarem-se de insumos baratos e eficientes. A catálise homogênea alcalina conduz a altas taxas de conversão em tempos de reação curtos, em comparação a catálise homogênea ácida, devido aos catalisadores alcalinos serem mais reativos que os ácidos.

Como já citado anteriormente, a catálise homogênea alcalina apresenta como limitação a necessidade de utilização de insumos puros: com baixo teor de ácidos

graxos livres e baixo teor de umidade. Na catálise homogênea ácida, a pureza do material de partida não é um problema e sua utilização é indicada para óleos com umidade superior a 2%. A catálise ácida leva a conversão quase que completa, porém a reação é muito lenta, necessita de temperaturas mais elevadas e com o passar do tempo ocorre corrosão dos equipamentos industriais.¹¹

Figura 3 - Reação de transesterificação via catálise homogênea em meio alcalino.



Onde R', R'' e R''' representam os ácidos graxos que compõe os óleos vegetais. O óleo de soja é composto majoritariamente pelos Ácido Palmítico (C16:0), Ácido Oleico (C18:1) e Ácido Linoleico (C18:2). A Tabela 1 apresenta o percentual de todos os ácidos graxos que compõe o óleo de soja.

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos do óleo de soja.

Acido Graxo	Estrutura	Valores de Referência (%) *
Ácido Láurico	C 12:0	≤ 0,1
Ácido Mirístico	C 14:0	≤ 0,2
Ácido Palmítico	C 16:0	9,7 – 13,3
Ácido Palmitoleico	C 16:1	≤ 0,2
Ácido Esteárico	C 18:0	3,0 – 5,4
Ácido Oleico (Ômega 9)	C 18:1	17,7 – 28,5

Ácido Linoleico (Ômega 6)	C 18:2	49,8 – 57,1
Ácido Linolenico (Ômega 3)	C 18:3	5,5 – 9,5
Ácido Araquídico	C 20:0	0,1 – 0,6
Ácido Eicosenoico	C 20:1	≤ 0,3
Ácido Eicosadienoico	C 20:2	≤ 0,1
Ácido Behênico	C 22:0	0,3 – 0,7
Ácido Erúcico	C 22:1	≤ 0,3
Ácido Lignocérico	C 24:0	≤ 0,4

*Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes – AOCS.

3.3 TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

A obtenção de biodiesel através do processo de catálise heterogênea vem sendo amplamente estudada por ser uma estratégia que oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, tais como a facilidade na purificação dos monoésteres alquílicos e da glicerina, a possibilidade de reciclagem do catalisador ao longo de sua vida útil reduzindo assim custos e minimizando a geração de efluentes.⁷

Os catalisadores heterogêneos também são mais seletivos, normalmente requerem o uso de temperaturas mais altas para obter rendimentos competitivos. A principal desvantagem está associada ao seu alto custo e à possibilidade de lixiviação para o meio reacional.¹²

Cordeiro *et al.*⁷ faz uma ampla revisão sobre catalisadores heterogêneos com potencial para a produção de biodiesel. Nesta revisão, divide os trabalhos que vem sendo desenvolvidos nos seguintes grupos: zeólitas, óxidos e sais inorgânicos, compostos de coordenação e líquidos iônicos, resinas trocadoras de íons, ácidos e bases orgânicos e materiais lamelares, sendo que neste último grupo estão inclusos os hidroxissais lamelares (HSLs), os carboxilatos lamelares, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e os óxidos estruturados (LDOs) oriundos da calcinação controlada de HDLs.

Dentre estes grupos, ressaltamos os trabalhos desenvolvidos com óxidos e sais inorgânicos que são objetivos desse trabalho. Os óxidos inorgânicos podem ser obtidos através da calcinação de um sal na presença do óxido de interesse, utilizando comumente Al_2O_3 ou SiO_2 como suporte para o óxido. Ainda há poucos estudos dedicados a investigar a possível lixiviação das espécies catalíticas presentes nestes materiais inorgânicos, bem como a reciclagem e a caracterização química após o uso.⁷

Segundo M.E. Borges *et al.*¹³, nos últimos anos inúmeras revisões sobre catalisadores heterogêneos básicos têm sido publicadas, o autor apresenta uma tabela contendo com os catalisadores que obtiveram alta conversão utilizando baixas temperaturas de reação. Ele expõe que os óxidos metálicos são o grupo de catalisadores heterogêneos básicos mais estudados e que entre eles destacam-se o óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de estrôncio, misturas de óxidos e as hidrotalcitas.

No estudo de Patil *et al.*¹⁴ foram utilizados os CaO, SrO, MgO e BaO produção de biodiesel a partir de óleo de *Camelina sativa*. Os sólidos foram caracterizados apresentando área específica de 10,2 e 5,1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para MgO e CaO e, de 0,076 e 0,064 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para o BaO e o SrO, respectivamente. Apesar de, os dois últimos apresentarem menor área específica, a força básica e a atividade catalítica são superiores às dos dois primeiros. Nas mesmas condições de síntese, o BaO e SrO levaram a uma conversão do óleo em biodiesel em torno de 80 % e o MgO e o CaO aproximadamente 20 e 30 %, respectivamente. Nestas reações previamente à adição do triglicerídeo, o catalisador foi misturado ao álcool e mantido em agitação por 10 min para ativação. Nenhum estudo de reuso dos catalisadores sólidos foi realizado.

A origem dos centros básicos dos catalisadores de óxidos metálicos têm sido objeto de estudo, e acredita-se que, geralmente, estes são gerados na presença do par iônico $\text{M}^{2+} - \text{O}^{2-}$ em diferentes estados de coordenação. A força básica dos óxidos e hidróxidos do segundo grupo aumenta com o aumento do período, ou seja, $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$. Isto sugere que a atividade catalítica dos óxidos metálicos alcalino-terrosos para a transesterificação está relacionada com a sua alcalinidade.¹⁵

Em sua dissertação de mestrado, Diego P. Ongaratto¹ realizou um amplo estudo para preparação de catalisadores heterogêneos para síntese de biodiesel. Dentre todos os metais e processos de síntese estudados, os sólidos que apresentaram

atividade catalítica foram Ca_4MgAl , obtido pelo método de coprecipitação e os sólidos impregnados com diferentes concentrações de óxido de bário em relação ao óxido de sílcio $25\text{BaO}/\text{SiO}_2$ e $35\text{BaO}/\text{SiO}_2$. Os testes preliminares mostraram boas propriedades catalíticas do $25\text{BaO}/\text{SiO}_2$ para transesterificação do óleo de soja com 93,6% de conversão e que durante a reação houve 2,7% de lixiviação.

Neste estudo foram realizadas de maneira sistemática a síntese do $25\text{Ba}/\text{SiO}_2$ e a sua caracterização. Para esse produto foram investigadas as propriedades catalíticas levando em consideração a concentração de catalisador, a temperatura de reação, o tempo de reação, pressão e concentração do metanol.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

O suporte utilizado para a impregnação foi sílica gel 60 (70 – 230 mesh ASTM - Merck) e o sal de bário utilizado foi nitrato de bário (Quirios Produtos Químicos). Na síntese do biodiesel e nas reações de reuso do catalisador, foram utilizados Metanol p.a. (F. MAIA Indústria e Comércio Ltda). O óleo de soja refinado fornecido pela empresa BIANCHINI S.A.. Para secagem do éster foi usado sulfato de sódio anidro p.a. (F. MAIA Indústria e Comércio Ltda.). Foi utilizado clorofórmio deuterado (99,8% D, ACROS) para preparo das amostras para análise de RMN.

4.2 EQUIPAMENTOS E ANÁLISES

4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos em um equipamento VARIAN modelo INOVA de 300 MHz, utilizando-se como referência interna o tetrametilsilano (TMS). As amostras foram preparadas solubilizando 50 ± 1 mg de amostra em clorofórmio deuterado. Os valores dos tempos de relaxação (T1) obtidos para os hidrogênios empregados nas médias foram iguais ou menores que 2,0s. Utilizou-se um pulso de $7,5\mu\text{s}$ correspondendo a um ângulo de nutação de $71,1^\circ$, com tempo de relaxação de 10s e foram efetuadas 32 repetições.

4.2.2 Difração de Raios – X (DRX)

As análises de difração de Raios X foram efetuadas em dois equipamentos um deles do IF-UFRGS é um equipamento da marca Siemens com Goniômetro modelo D500 e o outro difratômetro Siemens (Bruker) D-5000. Em ambas análises foi utilizado um tubo de Raios X de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e varredura de 5 a 80° , pelo método do pó. A análise das fases cristalinas obtidas nos difratogramas de raios X foi realizada utilizando a base de dados ICSD.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens foram adquiridas em um microscópio JEOL modelo JSM-6060 operando em 20 kV. Cada amostra foi preparada depositando o sólido em fitas de dupla face de carbono, colada em um porta amostras de alumínio, seguida de sua metalização com ouro.

4.2.4 Espectroscopia na região do Infravermelho (IR)

As análises por espectroscopia na região do Infravermelho das amostras de óleo e dos biodieseis foram realizadas em um equipamento CARY 630 FTIR SPECTROMETER. A amostra é depositada sobre cristal de ATR sem necessidade de nenhum preparo prévio. O espectro foi obtido no intervalo de 4000 – 750 cm^{-1} , com 32 scans e resolução de 2 cm^{-1} .

4.2.5 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)

A lixiviação do catalisador foi analisada através da Espectroscopia de Absorção Atômica. As amostras foram analisadas através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (Flame Atomic Absorption Spectrometry – FAAS), em equipamento Perkin-Elmer – AAnalyst 200, utilizando lâmpada de cátodo oco (Lumina™ Hollow Cathode Lamp – Perkin-Elmer).

4.2.6 Análise de Índice de Iodo

O Índice de Iodo indica o grau de insaturação dos ácidos graxos de uma gordura ou óleo, quanto mais elevado o Índice de Iodo, maior o grau de insaturação. Indica as gramas de iodo fixadas por 100 gramas de substância graxa. A análise baseia-se no método titulométrico de iodometria, onde o iodo se adiciona as ligações duplas da amostra em questão. O método utilizado baseou-se na norma da ABNT NBR 9231:2002 e foi realizado em triplicata.

4.2.7 Análise de Índice de Acidez

A análise de Índice de Acidez de uma substância graxa determina o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar a acidez livre de 1g desta substância graxa. O método utilizado baseou-se na norma da ABNT NBR 11115:1998 e foi realizado em triplicata.

4.3 IMPREGNAÇÃO ÚMIDA

A sílica foi previamente ativada a 150 °C durante 5 horas em estufa. Para a impregnação foi preparado em um béquer, 150mL de uma solução aquosa com 3,6959g de nitrato de bário ($0,0943 \text{ mol.L}^{-1}$). Adicionou-se a esta solução, 10,06g da sílica. A mistura foi mantida sob agitação magnética por 15 horas à temperatura ambiente. Após, o aquecimento foi ligado para promover a evaporação da água. Quando reduziu 90% do volume inicial, o material foi transferido para uma cápsula de porcelana e levado a estufa a 120 °C por 2 horas para completar a evaporação da água. O material seco foi tratado em forno mufla a uma temperatura de 800 °C por 4 horas, utilizando rampa de aquecimento simples. O produto obtido foi denominado 25Ba/SiO₂.

4.4 SÍNTESE DO BIODIESEL

As reações de transesterificação foram realizadas em reator de aço inox com controle interno de temperatura, controle de pressão e com agitação magnética. A Figura 4 apresenta o conjunto reacional utilizado.

As condições reacionais são descritas na Tabela 2. Em uma reação modelo, foi adicionado o catalisador, o metanol (promoveu-se uma homogeneização manual para que todo o catalisador entrasse em contato com o metanol) e por último o óleo de soja. Esta ordem de adição foi observada em todas as reações a fim de minimizar o risco de obstrução dos sítios ativos do catalisador pelo óleo.

Depois de transcorrido o tempo determinado, a mistura reacional foi centrifugada por 10 minutos a 2000 rpm, a fase líquida transferida para um funil de separação e o catalisador separado para posterior recuperação. A fase líquida foi lavada com água

deionizada a 90 °C por três vezes. A fase oleosa foi seca com sulfato de sódio anidro previamente ativado em estufa a 150 °C e a fase aquosa foi guardada para posterior análise de lixiviação.

O catalisador utilizado foi lavado três vezes com hexano p.a. e seco em estufa a 120 °C por 2 horas para posterior reuso. Todas as reações foram realizadas em duplicata.

Figura 4 - Conjunto reacional utilizado: reator de aço inox, controle de temperatura interno e controle da temperatura do banho térmico, controle de pressão.



Tabela 2 - Parâmetros reacionais testados.

Reação	% Catalisador	Razão Molar (álcool:óleo)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
1	2,5	10:1	2	150
2	2,5	20:1	2	150
3	2,5	30:1	2	150
4	5,0	10:1	2	150
5	5,0	20:1	2	150
6	5,0	30:1	2	150
7	10,0	10:1	2	150
8	10,0	20:1	2	150
9	10,0	30:1	2	150
10	10,0	30:1	5	180

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

A síntese do catalisador contendo 25% de bário suportados na sílica gel foi realizada em três diferentes datas a fim de testar a repetibilidade da técnica. A caracterização do sólido obtido foi feita através das técnicas de DRX e de MEV.

As amostras identificadas na Figura 5 como “*Amostra 1*” e “*Amostra 2*” foram sintetizadas em 13.09.2016 e 28.09.2016 respectivamente. Observa-se no gráfico que ambos difratogramas praticamente se sobrepõem e não apresentam diferenças significativas em relação ao material obtido por Diego P. Ongaratto¹ em sua dissertação, identificado no gráfico como “*Referência*”.

A “*Amostra 3*” foi sintetizada em 15.03.2017. Na Figura 5 não conseguimos comparar com as amostras anteriormente analisadas, pois as intensidades dos picos no difratograma estão bem baixas. Esta diferença é atribuída ao fato de que esta última amostra foi analisada em outro difratômetro do Instituto de Física. Os testes catalíticos demonstraram que a “*Amostra 3*” apresentou atividade semelhante as demais.

Na Figura 5 os difratogramas para as três amostras sintetizadas, bem como a amostra utilizada como referência são apresentados. Observa-se a concordância entre os picos dos materiais sintetizados com as difrações específicas da fase do silicato de bário, BaSiO_3 com estrutura cristalina ortorrômbica (PDF 6-247).

Outro dado importante, é que o óxido de bário (BaO) e o peróxido de bário (BaO_2) não foram identificados como fases cristalinas nos materiais sintetizados, como fica evidenciado na Figura 6 onde são comparados os difratogramas dos materiais sintetizados com os difratogramas do BaO que cristaliza na estrutura cúbica (PDF 1-746) e do BaO_2 de estrutura tetragonal (PDF 3-1130).

Figura 5 - Difratogramas de bário suportados em sílica.

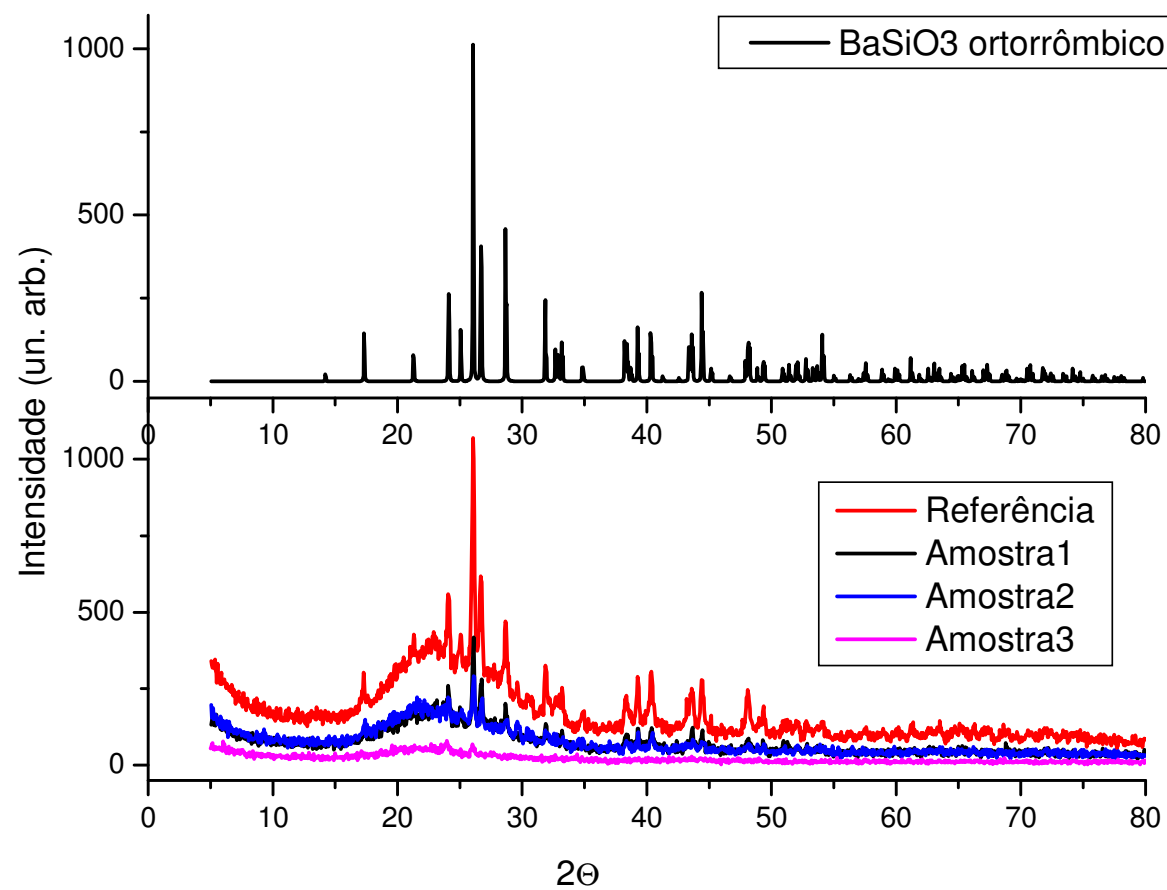
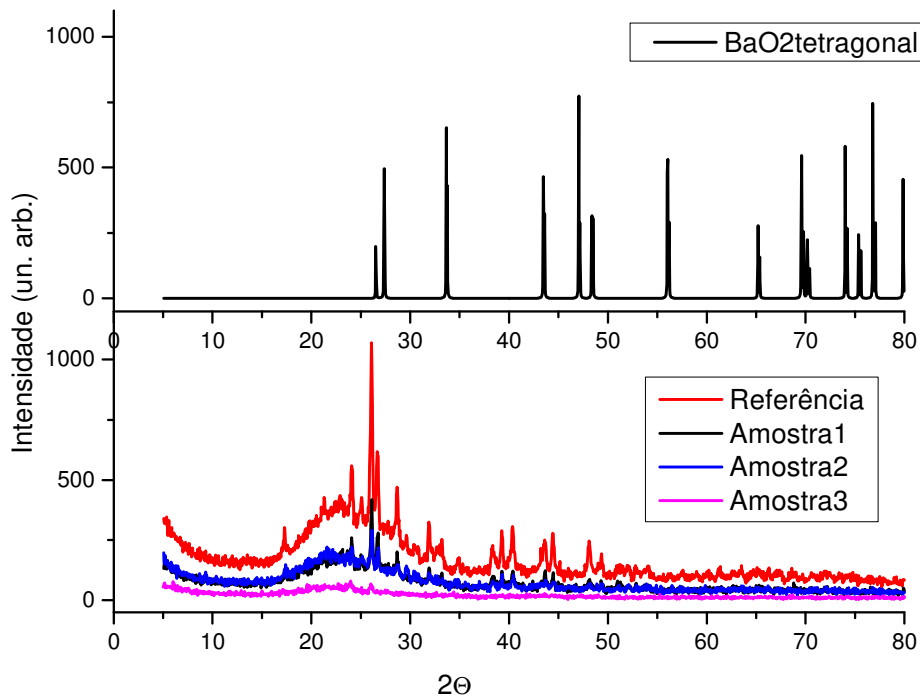
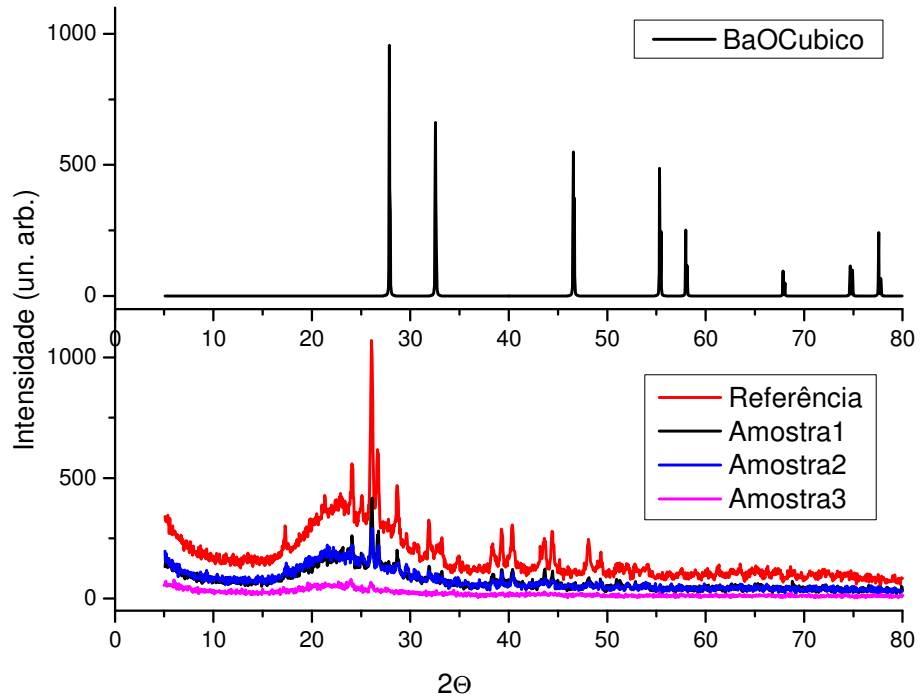
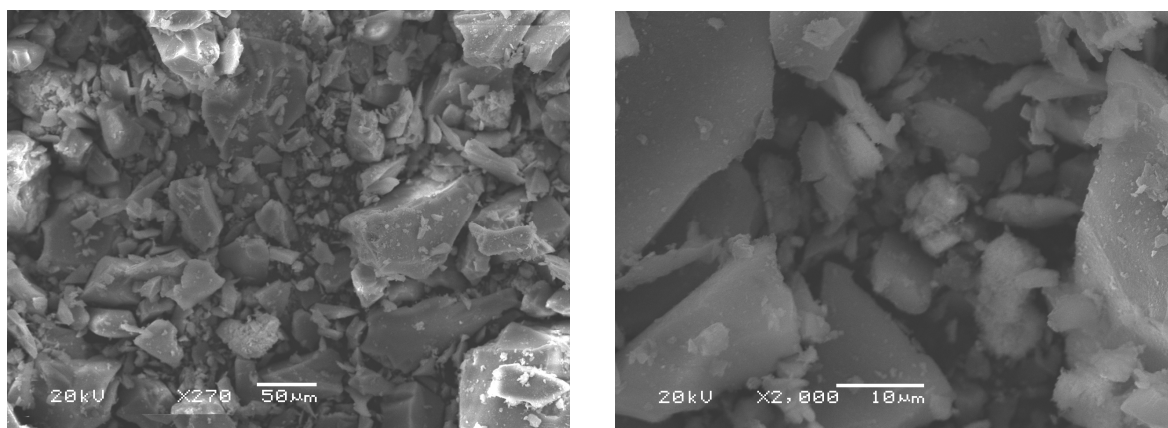


Figura 6 - Difratogramas comparativos entre o sólido 25Ba/SiO₂ e o BaO cúbico e BaO₂ Tetragonal.



As imagens de MEV apresentadas na Figura 7 indicam que o material sólido obtido tem morfologia bastante heterogênea com mistura de formatos irregulares cujos tamanhos variam de 1 a centenas de microns, o que é esperado tendo em vista que nenhum agente controlador de forma e tamanho foi utilizado na síntese.

Figura 7 - Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a Amostra 3 ampliada 270x (esquerda) e 2000x (direita).



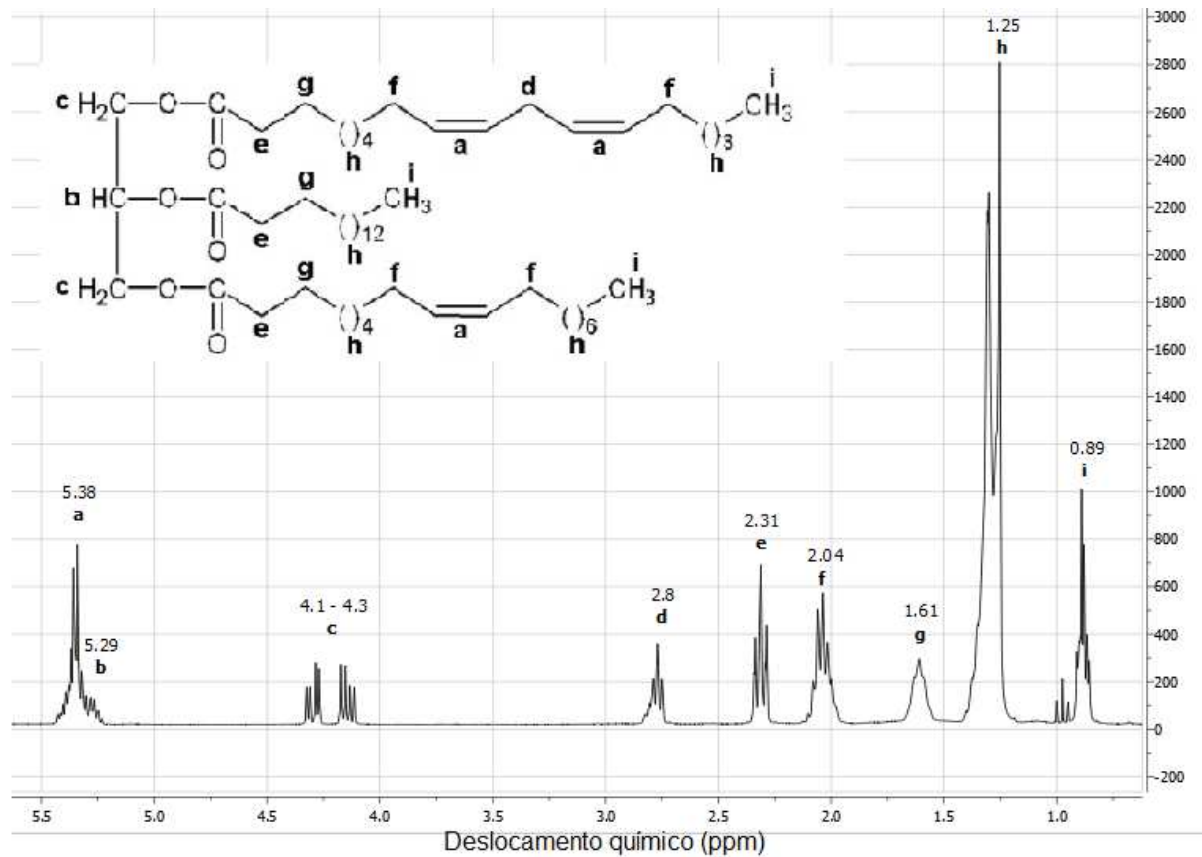
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

O óleo de soja utilizado para os testes catalíticos foi caracterizado através das análises de índice de iodo, índice de acidez e através de RMN ^1H .

O resultado para a análise de índice de iodo foi $128,84 \text{ g I}_2 / 100\text{g}$ de óleo e o índice de acidez encontrado foi $0,81 \text{ mg KOH g}^{-1}$. Ambas as análises foram realizadas para verificarmos a qualidade do material de partida. O resultado para a análise índice de acidez ficou dentro do valor aceitável para que a reação de transesterificação não fosse comprometida. Caso estivéssemos empregando uma catálise homogênea alcalina, esta variável seria bastante relevante. Quanto ao resultado da análise de índice de iodo, o valor encontrado também encontra-se dentro do esperado para o óleo de soja ($I = 125 - 138 \text{ g I}_2 / 100\text{g}$).

O espectro de RMN ^1H do óleo de soja é mostrado na Figura 8. A figura apresenta também um esquema da fórmula química que mostra os deslocamentos característicos dos hidrogênios para óleo de soja. As ressonâncias identificadas com a letra “c” correspondem aos quatro hidrogênios metilênicos da sequência glicerídica ($\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$), localizados entre $4.1 - 4.3 \text{ ppm}$.^{16,17}

Figura 8 - Espectro de RMN de ^1H do óleo de soja



5.3 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

Para verificar a atividade catalítica do catalisador $25\text{Ba}/\text{SiO}_2$ todas as reações propostas na Tabela 2 foram testadas em duplicata, com exceção da Reação 1DC que foi feita somente uma reação. Esses resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados da atividade catalítica.

Reação	% Catalisador	Razão Molar	Temp. (°C)	Tempo (h)	Pressão (bar)	% Éster (DC)	% Éster (DPO)
1DC	2,5	10:1	150	2	15	6,35	13,10 ^(c)
2A – DC	2,5	20:1	150	2	15	6,45	
2B – DC	2,5	20:1	150	2	--- ^(b)	6,56	
3A – DC	2,5	30:1	150	2	15	7,41	
3B – DC	2,5	30:1	150	2	--- ^(b)	7,29	
4A – DC	5,0	10:1	150	2	15	12,9	
4B – DC	5,0	10:1	150	2	--- ^(b)	11,83	
5A – DC	5,0	20:1	150	2	14	35,48	
5B – DC	5,0	20:1	150	2	13	37,04	
6A – DC	5,0	30:1	150	2	14	22,58	
6B – DC	5,0	30:1	150	2	13	27,51	
7A – DC	10,0	10:1	150	2	11	31,79	
7B – DC	10,0	10:1	150	2	11	31,75	
8A – DC	10,0	20:1	150	2	12	59,80	
8B – DC	10,0	20:1	150	2	12	58,71	
9A – DC	10,0	30:1	150	2	11	91,79	
9B – DC	10,0	30:1	150	2	14	92,16	
10A – DC ^(a)	10,0	30:1	180	5	25	93,14	93,60 ^(c)
10A – DC	10,0	30:1	180	5	21	95,37	93,60 ^(c)
10B – DC	10,0	30:1	180	5	17	94,84	93,60 ^(c)

^(a) Reação realizada em 29.11.2016 utilizando o catalisador denominado “Amostra A”

^(b) Manômetro utilizado no reator era para pressões maiores das quais utilizei, foi trocado por outro igual ao utilizado no reator “A”

^(c) Valores obtidos para as mesmas condições reacionais com o catalisador “Referência” apresentados na dissertação¹

A caracterização das amostras de biodiesel foi feita de maneira qualitativa utilizando para isso as análises por espectroscopia na região do Infravermelho e quantitativamente utilizando as análises de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.

Na figura 9 é apresentado o espectro de Infravermelho para o biodiesel obtido através da reação 10A – DC sobreposto ao espectro de infravermelho do óleo de soja (material de partida). Na Tabela 4 estão representados os grupos funcionais identificados no biodiesel. A presença de longas cadeias carbônicas é verificada pela vibração C-H de alifáticos entre 3000 e 2800 cm^{-1} , e pela deformação C-H em 1515 cm^{-1} e 1463 cm^{-1} . A banda em 1750 cm^{-1} representa o estiramento C=O

indicando a presença de éster. As bandas entre 1300 cm^{-1} e 950 cm^{-1} são decorrentes do estiramento C-O de ácidos carboxílicos e ésteres. A presença de mais de quatro carbonos sp^2 conjugado é indicado pela banda correspondente ao movimento tesoura ordenado das ligações C-H em movimento sincronizados entre $750\text{-}700\text{ cm}^{-1}$.^{18,19}

Figura 9 - Espectro de Infravermelho comparativo entre o óleo de soja e o produto obtido na reação 10A – DC.

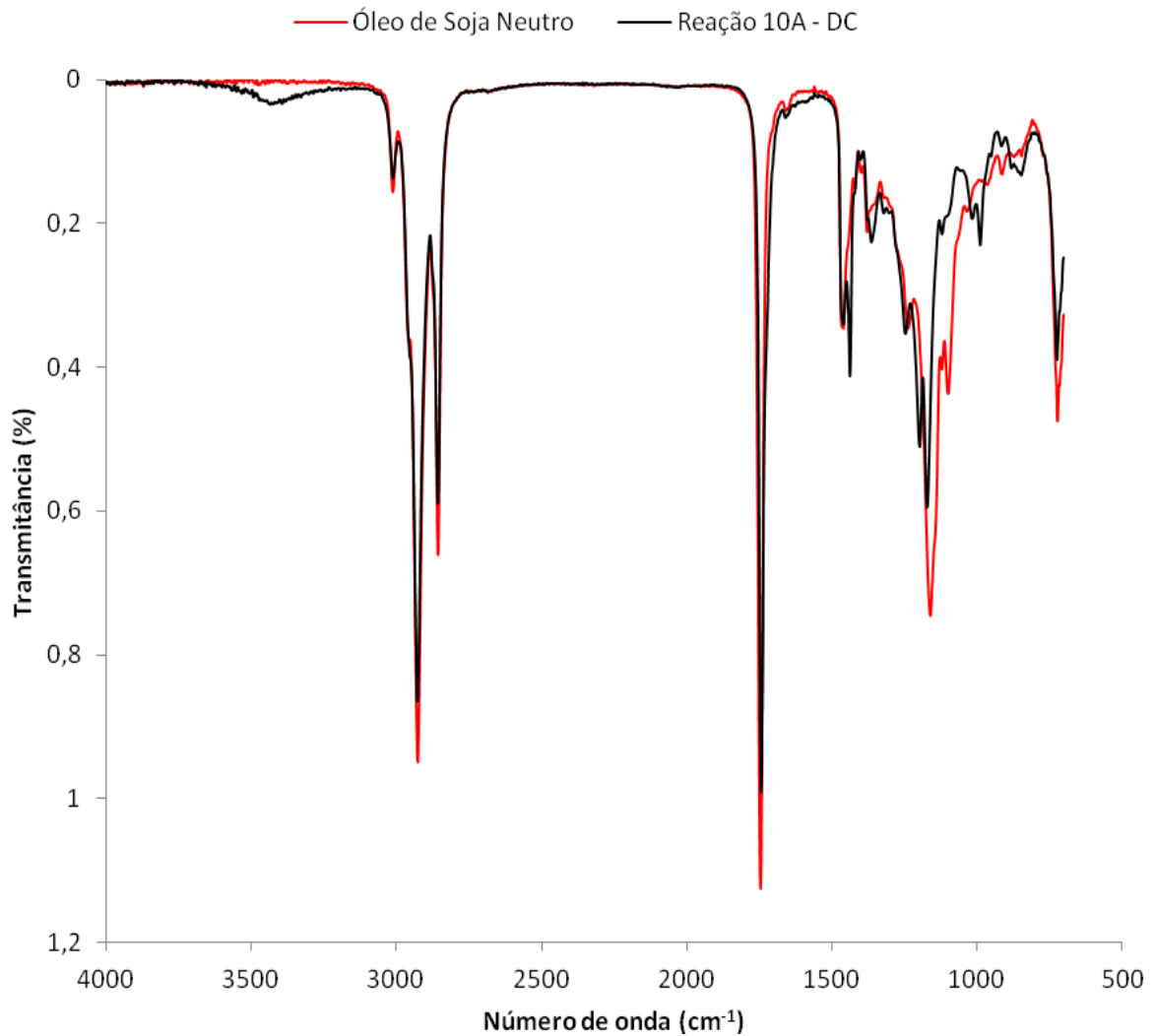


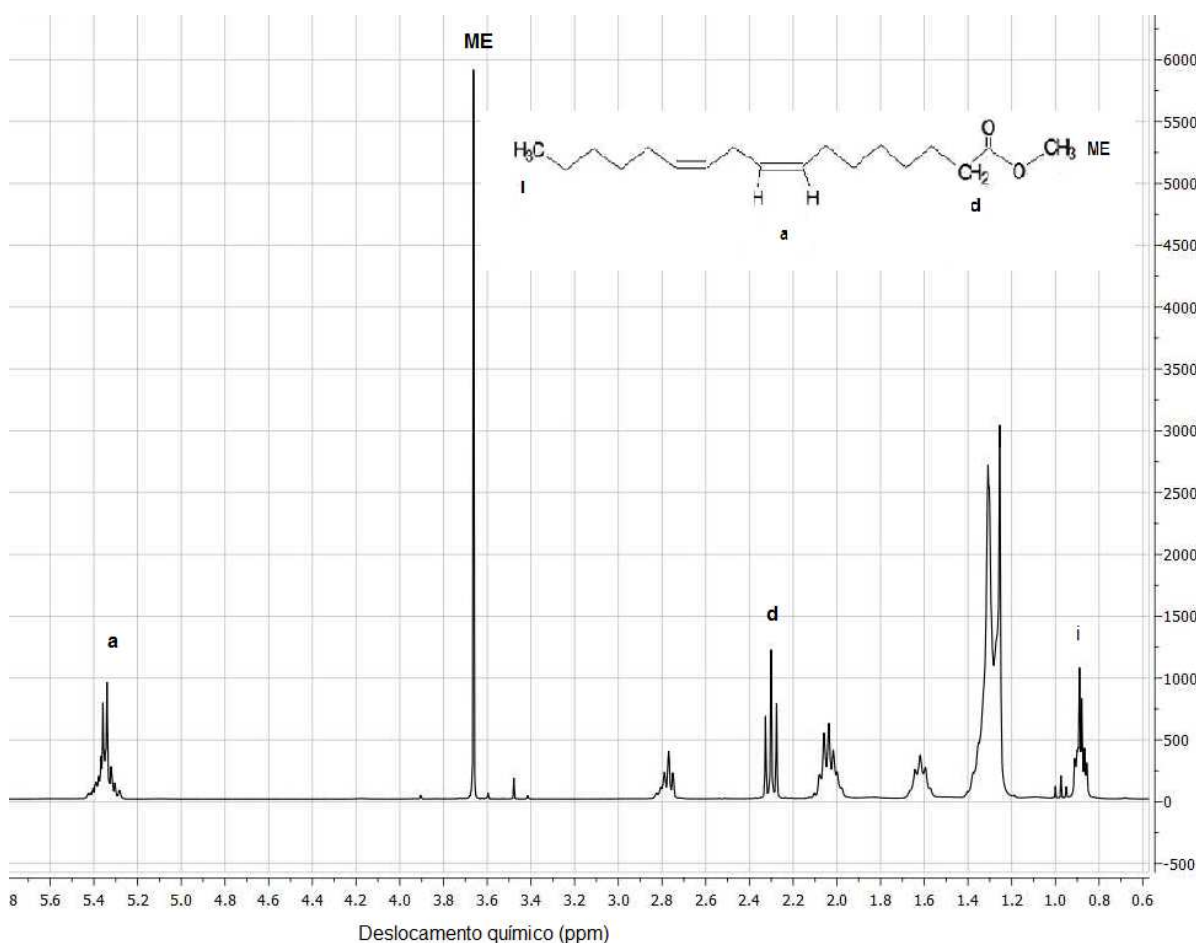
Tabela 4 - Caracterização de constituintes do biodiesel por FT-IR.

nº de onda (cm ⁻¹)*	nº de ondas (cm ⁻¹) Biodiesel	Grupo característico	Classe dos compostos
3600-3300	3490	O-H	Ácidos carboxílicos, álcoois
3000 - 2840	3010	-HC=CH-	Alcenos, <i>cis</i>
3000-2840	3015, 2926, 2821	C-H	Alcanos
1750-1730	1742	C=O	Éster
1500-1400	1465, 1367	C-H	Alcanos
1300-1000	1200, 1023	C-O	Ácidos carboxílicos, ésteres
750-700	725	C-H	Carbono sp ² conjugado

*(SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000)

Na Figura 10 é apresentado o espectro de RMN de ¹H para o biodiesel obtido através da reação 10A – DC. Nele é possível observar que houve o surgimento de uma nova ressonância em 3,66 ppm. Este sinal indica a formação de biodiesel, porque está na região do espectro correspondente aos átomos de hidrogênio do grupo éster metílico (COOCH₃). A conversão foi analisada pelo surgimento deste sinal além da comparação com os sinais que desaparecem relacionados ao glicerol do óleo de partida (4.1 – 4.3 ppm).

Figura 10 - Espectro de RMN de ^1H de biodiesel de óleo de soja produzido pela reação 10A – DC.



Para avaliar a conversão em éster metílico (C_{ME}), utilizou-se o sinal do hidrogênio do grupo metileno adjacente ao grupo carbonila ($\alpha\text{-CH}_2$) em 2,3 ppm, representado pela letra “d” na Figura 10. Este sinal foi escolhido como referência para o cálculo, uma vez que está presente em todas as moléculas de derivados de triglicerídeos, incluindo o óleo que não reagiu, mono e diglicerídeos e todas as outras espécies de cadeia longa que podem ser formados durante o procedimento. A Equação 1 mostra o cálculo da conversão da reação, pela relação dos valores da integral dos sinais de RMN de ^1H a partir dos hidrogênios do éster metílico (ME) e dos átomos de hidrogênio no grupo metileno adjacente ($\alpha\text{-CH}_2$) à carbonila, mostrados na Figura 10.^{16,17}

$$C_{ME} = 100 \times \left(\frac{\frac{I_{ME}}{3}}{\frac{I_{\alpha-CH_2}}{2}} \right) \quad (1)$$

Onde:

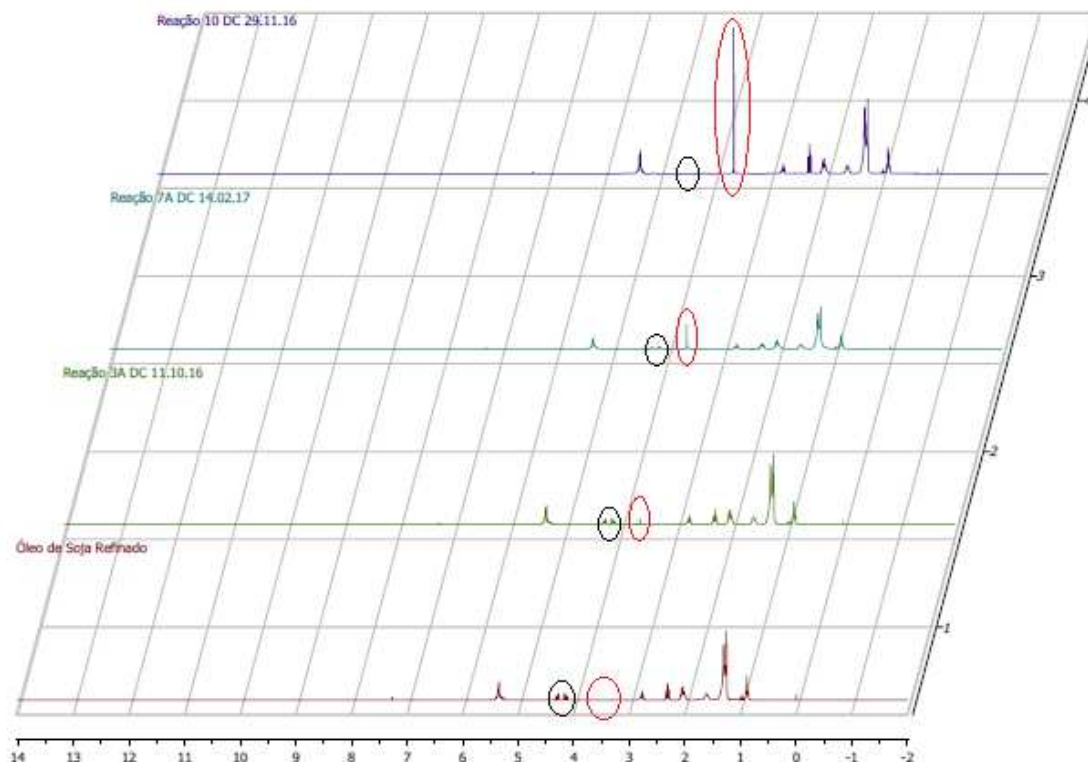
I_{ME} = é o valor da integral do sinal do éster metílico

$I_{\alpha-CH_2}$ = é o valor da integral do grupo metileno adjacente ao grupo éster

Assim, a integral do éster metílico foi dividida pelo fator 3 e a integral do grupo metileno foi dividida pelo fator 2, uma vez que o éster metílico tem três hidrogênios em cada sinal $-OCH_3$ em 3,66 ppm e dois hidrogênios do sinal referente ao grupo metileno adjacente a carbonila ($\alpha-CH_2$) em 2,3 ppm.^{16,17}

Os resultados obtidos para a conversão do óleo de soja em biodiesel foram comparados com os resultados das reações propostas na dissertação utilizada como referência.¹

Figura 11 - Espectros de RMN de ^1H que evidenciam a conversão do óleo de soja em biodiesel.



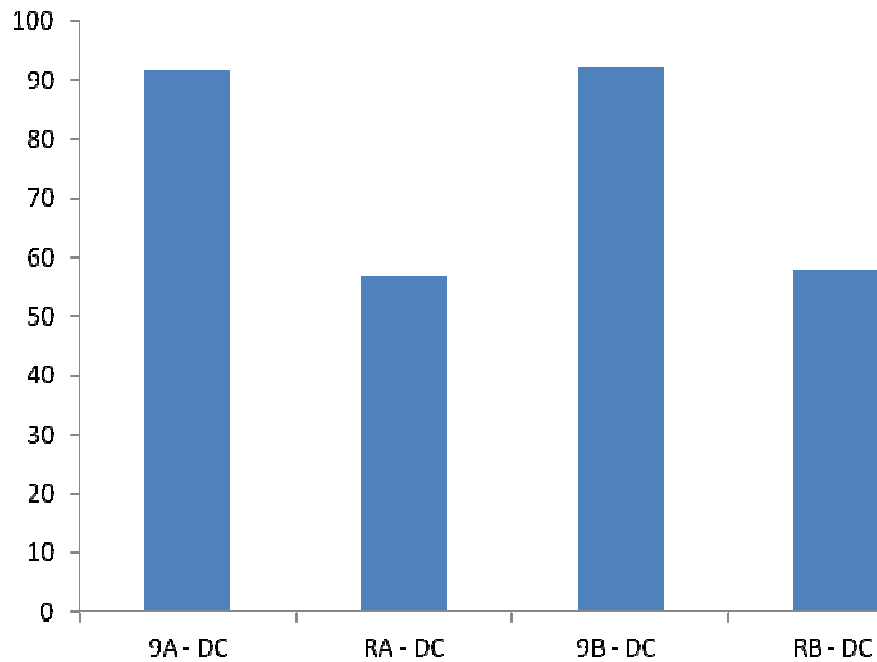
Na Figura 11 são apresentados os espectros de RMN de ^1H do óleo de soja e das reações 3A – DC, 7A – DC e 10A – DC onde conseguimos evidenciar o surgimento do sinal em 3,66 ppm correspondente aos três hidrogênios do grupo $-\text{OCH}_3$ e o desaparecimento do sinal dos quatro hidrogênios metilênicos da sequência glicéridica ($\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$), localizados entre 4.1 – 4.3 ppm. As conversões do óleo de soja em biodiesel para as reações apresentadas são 7,41%, 31,79% e 93,14% respectivamente.

5.4 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA NA REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR

Para avaliar a atividade catalítica do catalisador 25Ba/SiO_2 foi realizada uma reação com os mesmos parâmetros utilizados na reação 9 descrita na Tabela 4. A escolha por esses parâmetros deu-se por ter sido esta reação que apresentou os melhores resultados de conversão do óleo de soja em biodiesel dentro do conjunto de reações propostas com tempo de reação de 2 horas e temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$.

As reações foram denominadas como RA – DC e RB – DC. A Figura 12 apresenta um gráfico com os resultados comparativos entre as reações iniciais e as reações de reuso do catalisador.

Figura 12 - Gráfico comparativo das conversões das reações iniciais e para as reações de reuso.



As reações de reuso apresentaram rendimento médio 37,75% menor em conversão do óleo de soja em biodiesel.

5.5 AVALIAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE LIXIVIAÇÃO

Como já foi descrito na caracterização do catalisador, não verificou-se outra fase a não ser a de silicato de bário através da análise de difração de raio X, mas como a ocorrência de lixiviação do metal é um aspecto importante para definição do processo catalítico como heterogêneo ou homogêneo, este parâmetro foi avaliado.

Para que essa variável fosse estudada, após o término das reações as águas de lavagem de cada uma delas foi guardada. Como foram realizadas 23 reações, optamos por avaliar a ocorrência de lixiviação apenas nas reações que apresentaram melhores resultados de conversão. Sendo assim, avaliou-se as águas de lavagem das reações: 9A – DC, 9B – DC e 10A – DC^(a). A Tabela 5 apresenta os

resultados obtidos através da análise de absorção atômica com chama para a concentração de Bário presente nas águas de lavagem.

Tabela 5 - Concentração de bário presente nas águas de lavagem.

Amostra	Concentração (mg.L⁻¹)
9A – DC	55,950
9B – DC	54,230
10A – DC ^(a)	121,560

^(a) Reação realizada em 29.11.2016 utilizando o catalisador denominado “Amostra A”

Através da concentração indicada pela análise de absorção atômica e considerando o volume de água utilizado na etapa de lavagem da mistura reacional, é possível inferir que nas reações 9A e 9B o percentual de bário que lixiviou foi 0,81 e 0,78% respectivamente, enquanto que na reação 10A cujos parâmetros de temperatura e tempo são maiores, este percentual é elevado para 1,75%.

6. CONCLUSÕES

O método de impregnação úmida utilizado na síntese do catalisador mostrou-se eficaz e apresentou repetibilidade, confirmada através das análises de caracterização dos sólidos obtidos nas três sínteses realizadas e reprodutividade, visto que os resultados obtidos nas análises de caracterização e de conversão do óleo de soja em biodiesel aproximaram-se bastante dos valores encontrados na referência.

Apesar de não ter sido determinado o BaO como fase cristalina na análise de difração de raio X, a presença de bário nas amostras das águas de lavagem das reações confirmam sua presença, posto que o BaO é parcialmente solúvel em metanol.

Os resultados encontrados nas análises de lixiviação indicam que a temperatura e o tempo de reação são fatores determinantes para a maior lixiviação. A partir desses mesmos resultados, podemos supor que houve parcial contribuição da catálise homogênea nas reações de transesterificação.

A concentração do catalisador utilizada nas reações influencia diretamente na conversão do óleo de soja em biodiesel, quanto maior for a quantidade de catalisador utilizada, maior é a conversão. Os melhores resultados de conversão foram obtidos nas reações que apresentaram maior pressão e esta depende principalmente da temperatura reacional, visto que para a mesma quantidade de catalisador (10%) e mesma razão molar (30:1) utilizada, as reações apresentaram pressão máxima de 14 bar para a temperatura de 150°C e de 25 bar para a temperatura de 180°C, com conversões máximas de 92,16% e 95,37% respectivamente.

O sólido 25Ba/SiO₂ mostrou-se promissor como catalisador heterogêneo devido sua fácil obtenção, robustez e estabilidade apresentando um percentual de conversão de óleo de soja em biodiesel de aproximadamente 63% nas reações de reuso e requer mais estudos para tentar minimizar a lixiviação e com isso aumentar sua vida útil.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ONGARATTO, Diego P. Preparação e Caracterização de Catalisadores Heterogêneos a Base de Ca, Ba e Nb para obtenção de Biodiesel. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
2. <https://pt.wikipedia.org/wiki/Biodiesel> - Acesso 09/07/2016.
3. SANTOS, Ana Filipa X. G. Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biodiesel Metanólise do Óleo de Soja sobre Hidrotalcites de Magnésio e Alumínio Modificadas. 2007. Dissertação para obtenção do grau de mestre em Engenharia do Ambiente – Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2007.
4. <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel> - Acesso 05/06/2017.
5. <http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos> - Acesso 05/06/2017.
6. DOMINGOS, K.A. Produção de biodiesel via catálise heterogênea, Dissertação de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2010.
7. CORDEIRO, C. S.; DA SILVA, F.R.; WYPYCH, F., RAMOS, L.P; Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel). *Quim. Nova*, 2011, 34 (3), 477-486.
8. MENEGHETTI, Simoni P.; MENEGHETTI, Mario R.; BRITO, Yariadner C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. *Revista Virtual de Química*, v. 5, p. 63-73, 2013.
9. KNOTHE, Gerhard; GERPEN, Jon Van; KRAHL, Jürgen. *The Biodiesel Handbook*. 1. ed. Champaign, Illinois: Ed. AOCS Press, 2005.
10. ISSARIYAKUL, Titipong ISSARIYAKUL, Titipong; DALAI, Ajay K. Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 31, p. 446-471, 2014.
11. MOMBACH, Adriana. Monoglicerídeos a partir de ésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel etílico): otimização de processo e caracterização por

- cromatografia a gás. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
12. WILSON, Karen; LEE, Adam F.; DACQUIN, Jean-Philippe. Heterogeneous catalysis for converting renewable feedstocks to fuels and chemicals. In: GUCZI, László; ERDŐHELYI, András. *Catalysis for alternative energy generation*. Springer: New York, 2012. Cap. 7.
 13. M.E. Borges, L. Díaz. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 2839– 2849, 2012.
 14. PATIL, P.D.; GUDE, V.G.; DENG, S.; Biodiesel Production from Jatropha Curcas, Waste Cooking, and Camelina Sativa Oils, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48(24), 10850.
 15. BERNARDO, Joana Rita M. Catalisadores Heterogêneos Básicos para a Produção de Biodiesel. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2010.
 16. RUSCHEL, Carla F. C.; FERRÃO, Marco F.; DOS SANTOS, Francisco P. e SAMIOS, Dimitrios. Otimização do processo de transesterificação em duas etapas para produção de biodiesel através do planejamento experimental Doehlert. *Quim. Nova*, Vol. 39, N° 3, 267-272, 2016.
 17. DA SILVA, Rochele A. Estudo da Transesterificação de óleo de soja, residual de fritura e linhaça visando a obtenção de parâmetros a serem aplicados na automação de planta piloto. 2013. 45 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
 18. RUSCHEL, Carla F. C.; Chun Te Huang; SAMIOS, Dimitrios e FERRÃO, Marco F. Análise exploratória aplicada a espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) de blendas de Biodiesel/Diesel. *Quim. Nova*, Vol. 37, N° 5, 810 - 815, 2014.

19. QUESSADA, Talita P.; GUEDES, Carmen L. B.; BORSATO, Dionísio; GAZZONI, Bruna F.; GALÃO, Olívio F.; ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, Centro Científico Conhecer - Goiânia, Vol.6, Nº11, 1 – 25, 2010.