

ÓXIDOS METÁLICOS TIPO ESPINÉLIO COMO CATALISADORES NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE OLEO E GORDURA RESIDUAL

Rodolfo Salazar Peres¹, Neyda de la Caridad Om Tapanes², Carlos Adão Rockert Feliciano³, Gisel Chenard Diaz¹, Roberta Gaidzinski², Maria Iaponeide Fernandes Macêdo², Donato Alexandre Gomes Aranda¹

¹Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

²Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, RJ, Brasil.

ABSTRACT:

More than 70% of the final cost of biodiesel production is due to the raw material. The use of acidic raw materials in the production of biodiesel, preferably waste, is currently one of the most studied topics, among these stands out the residual oils and fats (WOF) from the frying process. These residual oils, besides containing triglycerides, have a high content of fatty acids that during of Base-Catalyzed Transesterification are not converted to biodiesel, causing the formation of soap, emulsions and reduced yields. The spinel type metal oxide, because of having a structure with acidic and basic sites are considered bifunctional catalysts, being capable of turning in biodiesel both the triglycerides of vegetable oils and the fatty acid. In this context, this study aimed to evaluate the metal oxides of spinel structure (aluminum, nickel and zinc) as catalysts in the production of biodiesel through transesterification of WOF. The catalysts were synthesized using the combustion method, and characterized by N₂ physisorption techniques, TGA and XRD. Experimental Design was used to evaluate the influence of the type and concentration of catalyst, the molar ratio ethanol / oil and the temperature on the yield of the reaction. In reactions catalyzed by ZnAl₂O₄, the variable with the greatest influence was the catalyst concentration, followed by much smaller effects of temperature and the interaction of catalyst concentration: molar ratio of methanol / oil. In reactions catalyzed by CoAl₂O₄ the most significant variables were the amount of catalyst and temperature.

Keywords: Biodiesel, Metal oxides, residual oils.

RESUMO:

A utilização de matérias primas ácidas na produção de biodiesel, de preferência residuais é um dos temas mais estudados atualmente pelo baixo custo, dentre estas destacam-se os óleos e gorduras residuais (OGR) proveniente do processo de frituras. Estes óleos residuais, além de conter triglicerídeos, possuem elevado teor de ácidos graxos, os quais durante a transesterificação básica não são transformados em biodiesel, provocando a formação de sabão, emulsões e diminuição do rendimento. Os óxidos metálicos tipo espinélio são considerados catalisadores bifuncionais por possuir uma estrutura com sítios ácidos e básicos, sendo capazes de transformar em biodiesel tanto os triglicerídeos como os ácidos graxos. Neste contexto o presente trabalho teve por objetivo avaliar óxidos metálicos de estrutura de espinélio (aluminato de cobalto e de zinco) como catalisadores na produção de biodiesel a partir da transesterificação de OGR. Os catalisadores foram sintetizados utilizando o método de combustão, e caracterizados pelas técnicas de fisissorção de N₂, ATG e DRX. Mediante o planejamento de experimentos foram avaliadas as influências do tipo e concentração do catalisador, a razão molar álcool/óleo e a temperatura sobre o rendimento da reação. Nas reações catalisadas por ZnAl₂O₄ a variável que apresentou maior influência foi a concentração de catalisador, seguido por efeitos bem menores da temperatura e da interação quantidade de catalisador: razão molar metanol/óleo. Nas reações com CoAl₂O₄ as de maior significância foram a quantidade de catalisador e a temperatura.

Palavras-chave: Biodiesel, Óxidos metálicos, óleos residuais.

INTRODUÇÃO

Os óleos e gorduras residuais (OGR) proveniente do processo de frituras são resultado do processamento de alimentos em lanchonetes, cozinhas industriais, comerciais e domésticas e indústrias que processam frituras de produtos alimentícios (MME, 2006).

Sabe-se que ainda grande parte deste resíduo é descartado na rede de esgotos, sendo considerado um crime ambiental inadmissível. Várias são as opções estudadas atualmente para o reaproveitamento destes resíduos na indústria, dentre as quais se destaca a inserção delas na matriz energética na forma de

Biocombustíveis. Especificamente na indústria do biodiesel o custo da matéria prima na usina pode chegar até 70% do custo de produção (HOCEVAR, 2005) resultando o reuso do OGR uma alternativa muito atrativa desde o ponto de vista econômico.

No entanto várias são as desvantagens tecnológicas geradas durante o processamento do OGR, geradas pelas impurezas neles contidas. Estes óleos residuais possuem elevado teor de ácidos graxos, os quais durante a transesterificação básica não são transformados em biodiesel, provocando a formação de sabão, emulsões e diminuição do rendimento. Para a remoção destes ácidos é necessário que a matéria prima passe por uma etapa de pre-esterificação a qual possibilita reduzir a acidez a valores requeridos durante a reação de transesterificação.

Entre os catalisadores ácidos sólidos mais estudados para a pre-esterificação dos óleos vegetais residuais destacam-se os óxidos metálicos simples ou suportados.

CORRO et al., 2011, produziram biodiesel a partir de óleo de fritura (OGR) em duas etapas com um processo catalisado. Primeiro, os ácidos graxos livres foram esterificados com metanol catalisado por SiO_2 pré-tratado com HF. O catalisador foi facilmente removido do meio reacional, mostrou alta atividade catalítica e alta estabilidade. Após 10 ciclos reacionais, a atividade catalítica permaneceu imóvel. Durante a segunda etapa, os triglicerídeos do óleo de fritura foram transesterificados com metanol catalisado por NaOH. O biodiesel obtido foi caracterizado e o rendimento foi de 96 % de ésteres metílicos.

LAM & LEE, 2011, estudaram misturas de etanol-metanol, com catalisadores sólidos ácidos na transesterificação do óleo de fritura. Os óxidos sulfatados suportados em sílica, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ com razão mássica de 3:1 de $\text{SnO}_2:\text{SiO}_2$, foram preparados com adição lenta de SnO_2 amorfo, em solução de

de H_2SO_4 2 M, e agitado a 600 rpm, por 6 horas na temperatura ambiente. O precipitado sólido resultante foi filtrado e calcinado a 300 °C por 2 horas. Os autores encontraram um rendimento de biodiesel de 81,4 % depois de 2 horas de reação, 10 bar de pressão, 350 rpm de agitação, a 150 °C e razão molar de etanol:metanol:óleo de 9:6:1.

AMANI et al, 2014, avaliaram a ação catalítica de óxidos mistos de cério e zircônia durante a transesterificação a baixa temperatura do óleo residual de cozinha. O catalisador sintetizado por impregnação $\text{CsxZry}/\text{Al}_2\text{O}_3$ possui uma relação molar de CS/Zr ($0,3 \leq x, y \leq 0,7$). Durante 3 h de tempo de reação, a 65 °C, com proporção molar de metanol 20:1 e 3% em peso de carga de catalisador atingiram conversões em torno de 90%. Os resultados dos testes indicaram que o catalisador pode ser reutilizado por quatro ciclos descontínuos e que apresentara boa tolerância ao teor de água.

ALMEIDA et al, 2016, sintetizaram pelo método de combustão com ureia o pentóxido de vanádio suportado em cinzas de casca de arroz contendo 5, 10 e 15% em massa de V_2O_5 . As reações de transesterificação foram realizadas por GC-FID (cromatografia em fase gasosa com detecção por ionização de chama) e apresentaram conversões de triglicerídeos para o biodiesel de mais de 90% num período de 6 h, demonstrando ser um catalisador ativo para a síntese de biodiesel etílico.

Outros autores obtiveram resultados similares (MANEERING, 2016; PARK, 2010) nos levando a concluir que a utilização da pré-esterificação catalisada por óxidos metálicos simples ou suportados favorece a produção de biodiesel, obtendo-se altos rendimentos, na maioria dos estudos superiores a 90%.

No entanto o tempo de reação necessário é relativamente longo, as etapas demoradas e como o processo transcorre em reatores agitados, o consumo energético é alto

e os custos associados também são.

O uso de catalisadores com propriedades ácidas e básicas, como os óxidos de estrutura AB_2O_4 , surge como uma solução as dificuldades encontradas anteriormente. Este tipo de catalisador favorece a transesterificação de matérias primas com acidez superior a 1 mg KOH/g, possibilitando esterificar os ácidos graxos livres e ao mesmo tempo transesterificar os triglicerídeos.

Existem patentes que demonstram o uso de aluminatos tipo espinélio na transesterificação de gorduras e óleos vegetais (HILLION, 2004; BOURNAY, 2004), mais poucos autores têm estudado a atividade e seletividade destes óxidos na produção de biodiesel a partir de matérias primas ácidas. A seguir serão descritos alguma das pesquisas mais relevantes, destacando as que utilizam como matéria prima OGR.

MUTREJA e colaboradores, 2012, avaliaram o aluminato de sódio calcinado a diferentes temperaturas como catalisadores básicos de transesterificação de resíduos da gordura de carneiro com metanol. O maior rendimento obtido 97% foi utilizando razão molar gordura:metanol de 01:29, com 1,5% de catalisador durante 1h 20 min de reação a temperatura de refluxo.

A transesterificação do óleo de fritura usado foi avaliada por ALVES e colaboradores, 2013. Os testes experimentais em batelada, foram catalisadas pelo Aluminato de zinco obtido pelo método de combustão. O catalisador foi caracterizado por DRX, EDX, TG, FTIR, fisissorção de N_2 , NH_3 e CO_2 -TPD mostrando uma estrutura de espinela normal e carácter ácido (ácido de Lewis), apesar da presença de sítios fortes ácidos e bases. Rendimentos superiores a 95% foram obtidos após 2 horas, utilizando razão molar álcool: óleo de 40:1, velocidade de agitação de 700 rpm, 1–10% m/m de catalisador e temperaturas na faixa de 150 a 200 °C.

O catalisador foi recuperado e

reutilizado em 3 ciclos de reação, sem perda significativa de atividade.

Recentemente HASHEMZEHI e colaboradores, 2016, utilizaram um catalisador espinélio ($Zn_xCu_{1-x}Al_2O_4$) na produção de biodiesel por esterificação. O catalisador foi preparado através do método de solução de combustão assistida por microondas (MSC) obtendo-se partículas que variaram de 10 a 30 nm de tamanho, sem aglomeração. O maior rendimento da reação (96,9%) foi obtido na razão molar de Zn:Cu igual a 2:3.

Como foi constatado, embora vantajoso, são poucos os estudos publicados referentes ao potencial dos aluminatos tipo espinélio para o processamento de matérias primas ácidas na indústria do biodiesel. Neste contexto a presente pesquisa avalia a possibilidade de utilizar catalisadores aluminatos de zinco e cobalto sintetizados pelo método de combustão na reação de transesterificação do OGR para a produção de biodiesel.

MATERIAL E MÉTODOS

Síntese e caracterização dos catalisadores $ZnAl_2O_4$ e $CoAl_2O_4$

Os catalisadores Aluminato de Cobalto ($CoAl_2O_4$) e Aluminato de Zinco ($ZnAl_2O_4$) foram sintetizados pelo método de combustão no Laboratório de Processos Industriais e Nanotecnologia da Uezo (LPIN). Os nitratos foram solubilizados em água destilada e deionizada, num cadinho de porcelana, sobre uma chapa a 150°C. Uma vez homogeneizadas as misturas, foi adicionado a ureia, utilizada como combustível em quantidades estequiométricas. A solução permaneceu sobre a chapa para a evaporação parcial da água, formando-se uma solução de maior viscosidade com aparência de gel. Seguidamente foi levado a mufla a 600°C para início da reação de combustão. Uma vez terminada a reação, o produto foi esfriado e

macerado a fim de obter um pó.

Para eliminar pequenas quantidades de resíduos de carbono remanentes da combustão foi realizada a calcinação a 700°C durante 3 horas com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de ar de 60 mL/min.

Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos catalisadores foi realizada no LPIN e no Laboratório de Tecnologia Verde (GreenTec) da UFRJ.

As propriedades texturais foram obtidas mediante a análise por Fisissorção de N₂ num equipamento Tristar 3000 Surface Area and Porosimetry Analyzer da Micromeritics. Aplicando o método de BET (Brunauer, Emmet e Teller) se determinou a área específica, e pelo método BJH o volume específico e o diâmetro de poros. As amostras foram pesadas, submetidas a um tratamento térmico de 300°C sob vácuo de 5x10⁻³ torr para secagem, durante de 1 ½ h, logo resfriadas e novamente pesadas para iniciar a análise numa temperatura de -196°C, obtendo assim as isotermas de adsorção/dessorção de N₂.

A análise termogravimétrica (ATG) foi conduzida em um equipamento Pyris TGA –Perkin Elmer. As amostras foram submetidas a um aquecimento até 650°C com taxa de 10°C.min⁻¹ sob fluxo de 70 ml.min⁻¹ de N₂ e 8 ml.min⁻¹ de O₂.

A técnica de difração de raios-X permitiu determinar às fases cristalinas dos compostos sintetizados. Análises foram realizadas em um Difrátometro de Raios-X Miniflex, marca da Rigaku (V= 15 kV, I= 30 mA) que utiliza radiação CuK α (λ =1,5418 Å). O intervalo angular, 2 θ , de 5-80° com passo de 1°, utilizando tempo de contagem de 1s por passo. Os resultados das análises foram obtidos por meio da indexação das fichas cristalográficas na Data collection of The Joint Committee on Powder Diffraction Standard

(JCPDS). A partir dos difratogramas de raios-X dos catalisadores calcinados foi possível determinar o diâmetro médio dos cristais utilizando a equação de Scherrer.

Preparação e caracterização da amostra de OGR

A amostra de OGR foi pré-tratada e caracterizada no Laboratório GreenTec da UFRJ, determinando: teor de umidade utilizando um titulador coulométrico de Karl Fischer modelo 831 KF (norma ASTM D 6304) e acidez mediante titulação colorimétrica (Norma ASTM D-974).

O pré-tratamento tem como objetivo remover a água e sólidos em suspensão presentes, de modo que a soma dos teores percentuais dessas impurezas não ultrapasse 2,0%. Embora o tratamento não tem como objetivo a diminuição da acidez da matéria prima, durante a remoção das impurezas e da água, se reduz a acidez consideravelmente.

O pré-tratamento teve o seguinte procedimento: aquecimento a 60°C durante 15 min seguido de filtração usando uma peneira de 16 mesh, decantação e retirada a fase mais densa (água e impurezas sólidas), finalizando com a segunda etapa de filtragem utilizando uma peneira de 25 mesh. As propriedades físico-químicas do óleo de fritura purificado estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características do óleo residual purificado utilizado nas reações de transesterificação.

Parâmetro	Unidade	Método	Valor
Índice de acidez	mg KOH g ⁻¹	AOCS Cd 3d-63	9,6
Massa específica	Kg m ⁻³	ASTM D-4052	923
Teor de água	ppm	ASTM D-6304	0,002

Transesterificação heterogênea do óleo residual

O óleo residual purificado foi transesterificado com metanol em presença de aluminato de cobalto e zinco seguindo as

condições experimentais definidas no planejamento de experimentos. O efeito de algumas variáveis do sistema reacional foi investigado através de uso do planejamento fatorial completo 2³ com ponto central. A resposta a medir (variável dependente) foi o Rendimento da reação, e os fatores escolhidos (variáveis independentes) foram razão molar álcool /óleo (R), temperatura (T) e concentração de catalisador (C). Também foi verificado a influência dos fatores na acidez final do produto. A Tabela 2 mostra a os níveis máximo e mínimo selecionados para cada variável. O tempo reacional foi fixado em 60 minutos e a velocidade de agitação em 700 rpm.

Tabela 2. Valores dos níveis das variáveis estudadas no planejamento experimental. +1 (nível alto) e -1 (nível baixo).

Código	Variáveis	Níveis	
		-1	+1
C	Concentração de catalisador (% m/m)	1	10
R	Razão metanol: óleo (m/m)	3:1	9:1
T	Temperatura (°C)	50	150

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do ZnAl_2O_4 e o CoAl_2O_4

Análise Textural

As características superficiais dos catalisadores mostram-se na Tabela 3. Observa-se que as áreas superficiais específicas do ZnAl_2O_4 e do CoAl_2O_4 sintetizados pelo método de combustão foram de 112,38 e 124,25 m²/g respectivamente, com volume de poros igual a 0,48 e 0,55 cm³/g. Segundo diversos autores, a utilização da combustão como método de síntese resulta em detrimento da área superficial do catalisador. Altas áreas superficiais específicas são reportadas na bibliografia para os óxidos metálicos tipo espinélio sintetizados através dos métodos sol-gel e hidrotérmico (COSTA,

2006; DAVAR, 2011).

Tabela 3. Características morfológica dos catalisadores.

	BET (m ² /gCAT)	Volume de poro (cm ³ /g cat)	Diâmetro médio de poro (nm)
ZnAl_2O_4	112,38	0,48	10,
CoAl_2O_4	124,25	0,55	12,3

As isotermas de adsorção e dessorção, mostradas na Figura 1, revelam detalhes da estrutura porosa dos sólidos sintetizados. As análises de BET identifica o fenômeno de histerese tipo H1 para ambos os catalisadores. De acordo com a classificação da IUPAC, 1985, as amostras apresentam um espectro de isoterma com uma geometria similar à do tipo IV, típico de materiais mesoporosos. Corroborando-se os valores de diâmetro de poro mostrados na Tabela 3.

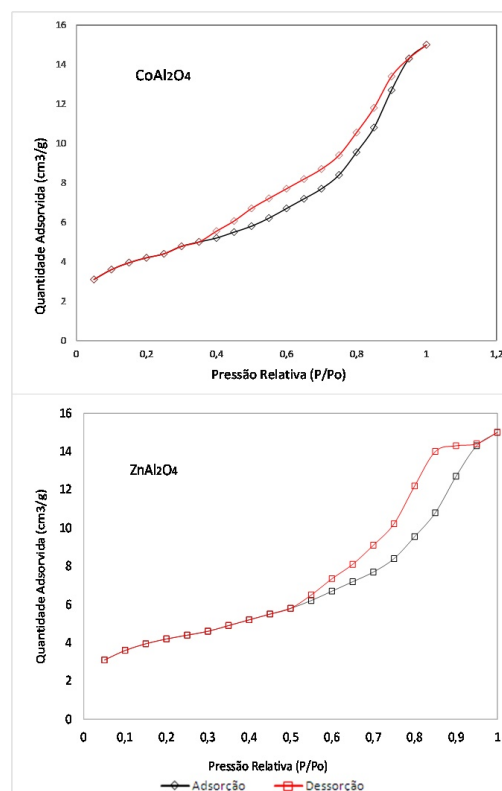


Figura 1. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos catalisadores de ZnAl_2O_4 e CoAl_2O_4 .

Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 2 se mostram os difratogramas dos catalisadores de CoAl_2O_4 e ZnAl_2O_4 . Analisando a ficha JCPDS do CoAl_2O_4 (44-0160) é possível observar no difratograma os picos associados com a presença de uma fase única nas posições $2\theta = 31,2^\circ$, $36,8^\circ$, 45° , $59,1^\circ$ e $65,8^\circ$. O CoAl_2O_4 apresenta uma estrutura do tipo espinélio normal, de simetria cúbica, pertencente ao grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ (n° 227), com parâmetros de rede iguais a $a = b = c = 8,104 \text{ \AA}$ (JCPDS 44-0160) (JCPDS, 2000), onde os cátions Co^{+2} estão coordenados tetraedricamente e os cátions Al^{+3} ocupam posições octaédricas.

O difratograma do catalisador ZnAl_2O_4 também mostra a formação de uma fase cristalina cúbica do espinélio normal, de acordo com a ficha JCPDS 05-0669, com picos bem definidos nas posições $2\theta = 31,62^\circ$; $37,11^\circ$; $38,80^\circ$; $45,05^\circ$; $49,70^\circ$; $55,87^\circ$; $59,86^\circ$; $64,86^\circ$; $65,24^\circ$; $68,33^\circ$; $74,59^\circ$. Os resultados estão em concordância com os resultados encontrados na literatura sobre estes tipos de catalisadores (ZAWADZKI, 2006; OKAL, 2011; FARHADI, 2010).

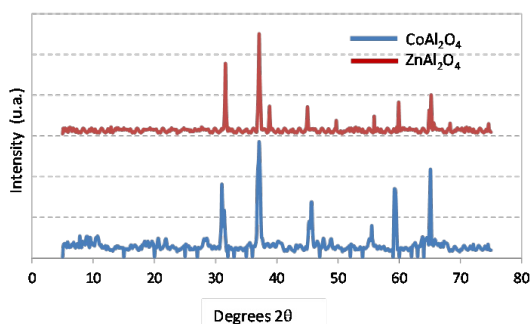


Figura 2. Difratogramas de raios X dos catalisadores CoAl_2O_4 e ZnAl_2O_4

Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica dos aluminatos de cobalto e zinco sintetizados foi estudada por termogravimetria, as Figuras 3 e 4 mostram as

curvas para cada catalisador respectivamente.

Na Figura 3 se observam três processos de perda de massa do CoAl_2O_4 , totalizando uma perda de massa de aproximadamente 50%. A primeira região com 17,6% de perda de massa está compreendida de $\sim 50^\circ\text{C}$ até $\sim 250^\circ\text{C}$ e está associado à perda de moléculas de H_2O da amostra e alguns gases adsorvidos, como por exemplo CO_2 .

O segundo intervalo compreendido entre 250°C e 430°C , ocorre 23,23% de perda de massa. Resultado que vários autores associam a autocombustão envolvendo os grupos nitratos presentes no pó (YU, 2009; KURAJICA, 2012). A partir de 430°C não há mais perda de massa, inicia-se o processo de cristalização da fase espinélio. Esse fenômeno ocorre progressivamente, sem transição brusca, o que pode estar relacionado a homogeneidade da amostra.

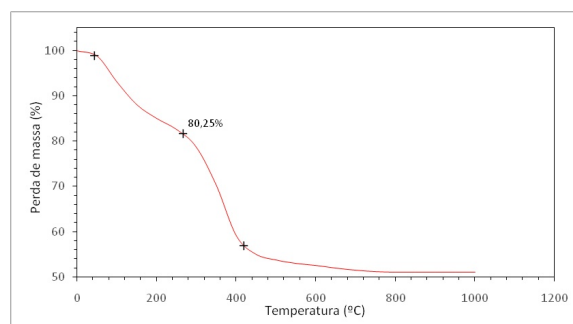


Figura 3. Curva TGA do CoAl_2O_4

A curva de análise termogravimétrica do ZnAl_2O_4 (Figura 4) apresenta três etapas de perda de massa entre 46 e 670°C , totalizando uma perda de massa de aproximadamente 64,10%. A primeira etapa, que ocorre até 200°C , pode ser associada à perda da água molecular adsorvida nos reagentes e dos gases de exaustão. As etapas subsequentes de 210 - 670°C podem ser associadas a reações consecutivas de termodecomposição da cadeia carbônica. O segundo intervalo compreendido entre 210 e 520°C a perda de massa é de 51,62% e o terceiro de 520 - 670°C é de 6,35%. A partir de 670°C não há mais perda de massa,

inicia-se o processo de cristalização da fase espinélio.

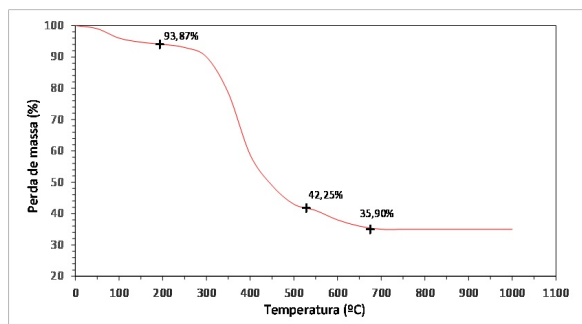


Figura 4. Curva TGA do ZnAl_2O_4

Caracterização físico-química do óleo residual

As propriedades físico-químicas do óleo residual purificado estão apresentadas na Tabela 4. De acordo com os resultados de acidez e teor de água conclui-se que o óleo de fritura deve ser transesterificado com um catalisador que possua sítios ácidos, pois possui acidez maior que 1 mgKOH/g e menor que 20 mgKOH/g.

Tabela 4. Características do óleo residual purificado.

Parâmetro	Unidade	Método	Valor
Índice de acidez	mg KOH g ⁻¹	AOCS Cd 3d-63	9,6
Massa específica	Kg m ⁻³	ASTM D-4052	923
Teor de água	ppm	ASTM D-6304	0,002

Transesterificação heterogênea do óleo residual

Para o estudo do efeito dos 3 fatores (razão metanol:óleo, teor de catalisador e temperatura), foi realizado o planejamento de dois níveis 2³ e 3 ensaios no ponto central, totalizando 11 experimentos para cada catalisador (ZnAl_2O_4 e CoAl_2O_4).

Desta forma, promoveu-se a transesterificação do óleo residual para todas as possíveis combinações dos níveis e dos fatores obtidos no planejamento e registrou-se a resposta observada de rendimento em massa

do biodiesel metílico produzido (Tabelas 5 e 7).

Análise do Rendimento da reação

Uma vez determinado o rendimento das reações, foi verificada a significância dos fatores, e as possíveis interações entre eles. Os valores calculados de todos os efeitos principais, suas interações e erro padrão estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Matriz de Planejamento Fatorial para a transesterificação do óleo residual utilizando-se o catalisador ZnAl_2O_4

Ensaio	Variáveis Independentes						Variável Dependente	Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)
	Codificadas			Reais			Rendimento (%)	
	X ₁	X ₂	X ₃	C	R	T		
1	+1	+1	+1	10	9	150	94,35 ± 0,02	1,51
2	+1	+1	-1	10	9	50	85,71 ± 0,03	1,61
3	+1	-1	+1	10	3	150	93,62 ± 0,01	1,36
4	+1	-1	-1	10	3	50	88,7 ± 0,01	2,82
5	-1	+1	+1	1	9	150	59,49 ± 0,04	5,43
6	-1	+1	-1	1	9	50	51,2 ± 0,02	6,82
7	-1	-1	+1	1	3	150	55,21 ± 0,01	6,33
8	-1	-1	-1	1	3	50	48,57 ± 0,03	6,97
9	0	0	0	5,5	6	100	71,49 ± 0,04	3,22
10	0	0	0	5,5	6	100	72,04 ± 0,01	3,9
11	0	0	0	5,5	6	100	73,06 ± 0,02	3,05

Os resultados mostrados na Tabela 6 indicam que os efeitos quantidade de catalisador (X₁), temperatura (X₃) e de interação entre a quantidade de catalisador e a razão molar metanol:óleo (X₁X₂) foram estatisticamente significativos. Os efeitos de razão molar metanol:óleo (X₂) e da interação X₂X₃ foram considerados no modelo por serem marginalmente significativos (0,05 < p < 0,1) ao limite de confiança de 95%. Observa-se também que o efeito que apresentou maior influência na transesterificação do óleo residual com ZnAl_2O_4 foi o efeito da

quantidade de catalisador, seguido por efeitos bem menores da temperatura e da interação X1X2.

Tabela 6. Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes para o rendimento (%) de biodiesel metílico do óleo residual utilizando-se o catalisador ZnAl_2O_4 .

	Valores dos efeitos	Desvio padrão	t* (2)	Valor p**
Média	72,13	0,19	365,23	0,00000
Efeitos principais				
X ₁ : C	36,97	0,46	79,837	0,000004
X ₂ : R	1,16	0,46	2,509	0,086943
X ₃ : T	7,12	0,46	15,378	0,000597
Interações				
X ₁ X ₂	-2,29	0,46	-4,949	0,015825
X ₁ X ₃	-0,34	0,46	-0,739	0,513220
X ₂ X ₃	1,34	0,46	2,898	0,062575
X ₁ X ₂ X ₃	0,52	0,46	1,117	0,345275

t* = valor de influência no processo (estatística do teste).

p** = probabilidade de significância do teste t, a 2 graus de liberdade.

Ainda baixa e negativa, o efeito da interação X1X2 (quantidade de catalisador com razão molar metanol:óleo) sobre o rendimento da reação tem sido observado por vários autores (COSTA, 2006; DHANASEKARAN, 2009). Estes estudos demonstraram que embora a razão molar metanol:óleo não é um fator significativo, o seu efeito está fortemente associado com o tipo de catalisador utilizado, principalmente nas reações com catalisadores ácidos. A influência negativa se deve a que apesar da transesterificação ser favorecida com excesso de álcool, chega um ponto que o aumento da solubilidade dos reagentes e produtos gera a formação de ésteres de glicerol e recombinação a monoglicéridos, afetando o rendimento final.

O índice de acidez não foi selecionado como variável de resposta na análise do planejamento de experimentos, porque as análises não foram realizadas em duplicata, mesmo assim podemos observar na Tabela 5 que os testes que permitiram obter acidez menor que 2 mgKOH/g foram os de maior quantidade de catalisador (10%) e temperatura (150°C).

Por outro lado, para o catalisador

CoAl_2O_4 , utilizou-se a matriz ilustrada na Tabela 7. Os valores calculados de todos os efeitos principais, suas interações e erro padrão em função do rendimento em massa do biodiesel metílico produzido (%) estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 7. Matriz de Planejamento Fatorial para a transesterificação do óleo residual utilizando-se o catalisador CoAl_2O_4 .

Ensaio	Variáveis Independentes						Variável Dependente	Índice de acidez
	Codificadas			Reais			Rendimento (%)	(mg KOH g ⁻¹)
	X ₁	X ₂	X ₃	C	R	T		
1	+1	+1	+1	10	9	150	91,33 ± 0,042	1,47
2	+1	+1	-1	10	9	50	81,83 ± 0,04	1,66
3	+1	-1	+1	10	3	150	87,01 ± 0,02	1,74
4	+1	-1	-1	10	3	50	62,94 ± 0,02	2,17
5	-1	+1	+1	1	9	150	41,37 ± 0,02	5,92
6	-1	+1	-1	1	9	50	35,76 ± 0,03	6,36
7	-1	-1	+1	1	3	150	36,84 ± 0,03	5,61
8	-1	-1	-1	1	3	50	32,68 ± 0,03	6,77
9	0	0	0	5,5	6	100	54,72 ± 0,02	3,95
10	0	0	0	5,5	6	100	54,28 ± 0,03	2,6
11	0	0	0	5,5	6	100	53,47 ± 0,02	2,47

Tabela 8. Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes para o rendimento (%) de biodiesel metílico do óleo residual utilizando-se o catalisador CoAl_2O_4 .

	Valores dos efeitos	Desvio padrão	t*	Valor p**
Média	57,47	1,18	48,55	0,000019
Efeitos principais				
X ₁ : C	44,12	2,77	15,89	0,000542
X ₂ : R	7,70	2,77	2,77	0,069248
X ₃ : T	10,84	2,77	3,90	0,029860
Interações				
X ₁ X ₂	3,90	2,77	1,40488	0,254698
X ₁ X ₃	5,95	2,77	2,14334	0,121469
X ₂ X ₃	-3,28	2,77	-1,1815	0,322519
X ₁ X ₂ X ₃	-4,00	2,77	-1,4427	0,244796

t* = valor de influência no processo (estatística do teste).

p** = probabilidade de significância do teste t, a 2 graus de liberdade.

Os resultados mostrados na Tabela 8 indicam que ao utilizar o catalisador NiAl_2O_4 na reação, os efeitos quantidade de catalisador (X_1) e temperatura (X_3) foram estatisticamente significativos. O efeito de razão molar metanol:óleo (X_2) foi considerado no modelo por ser marginalmente significativo ($0,05 < p < 0,1$) ao limite de confiança de 95%. Similar as reações catalisadas com ZnAl_2O_4 , o efeito que apresentou maior influência na transesterificação foi a quantidade de catalisador, seguido por efeitos em menor grau da temperatura e da razão molar metanol: óleo.

Os rendimentos ao utilizar catalisador de cobalto são inferiores aos obtidos com catalisador de zinco, se pode inferir que a causa seja a maior reatividade do metal zinco.

Entretanto, o teor de acidez do biodiesel foi similar, demonstrando o potencial bifuncional deste tipo de catalisadores, que possuem sítios ácidos que permitem esterificar os ácidos graxos livres e sítios básicos que permitem simultaneamente transesterificar os triglicerídeos presentes.

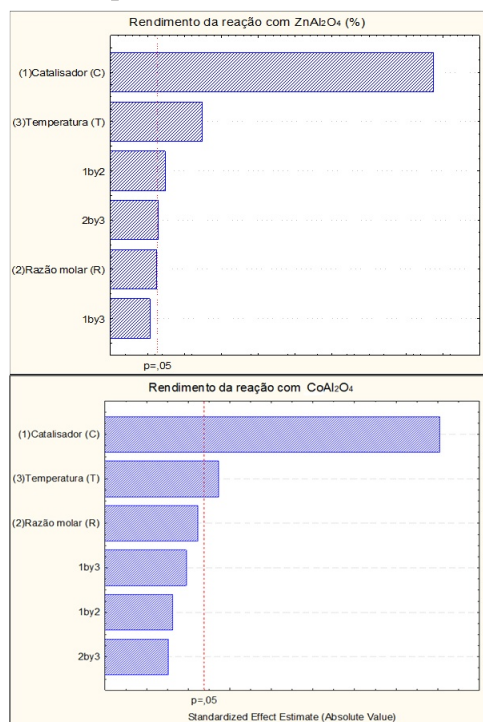


Figura 5. Gráfico de Pareto para o rendimento da reação de produção de biodiesel de óleo residual utilizando-se os catalisadores ZnAl_2O_4 e CoAl_2O_4 .

O Gráfico de Pareto (Figura 5) confirma em forma gráfica os efeitos relevantes. Confirma-se que para ambos catalisadores a variável que mais interfere na conversão a biodiesel é a concentração de catalisador.

Os resultados expressos para cada combinação de níveis na matriz de planejamento também foram submetidos à análise de regressão a fim de se obter os coeficientes para cada uma das variáveis e definir um modelo de regressão. Os coeficientes de regressão das variáveis originais e suas interações são apresentados na Tabela 9 para cada catalisador.

Tabela 9. Coeficientes de Regressão para o rendimento da reação de transesterificação ácida do óleo residual utilizando como catalisador ZnAl_2O_4 .

	CoAl_2O_4		ZnAl_2O_4	
	Coeficientes de Regressão	Desvio padrão	Coeficientes de Regressão	Desvio padrão
Média	27,2451	10,935	39,44799	1,824535
Efeitos principais†				
X_1 : Catalisador	0,9327	1,5422	4,92417	0,257311
X_2 : Razão metanol:óleo	-0,0486	1,6337	0,42407	0,272583
X_3 : Temperatura	0,0033	0,0980	0,06121	0,016355
Interações				
X_1X_2	0,4411	0,2299	-0,12324	0,038358
X_1X_3	0,0310	0,0137	-0,00306	0,002301
X_2X_3	0,0053	0,0146	0,00237	0,002438
$X_1X_2X_3$	-0,0029	0,0020	0,00038	0,000343

t^* = valor de influência no processo (estatística do teste).

p^{**} = probabilidade de significância do teste t, a 5 graus de liberdade.

‡ termos lineares associados à letra L e os termos quadráticos com Q.

A seguir foi realizada a análise de resíduos mediante o Teste de Significância baseado na Análise de Variância (ANOVA) que verifica a qualidade do ajuste do modelo de regressão e determina o Coeficiente de Determinação (R^2) fornecendo a medida da proporção da variação. As equações de regressão linear múltipla ajustadas são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Equações de regressão para a transesterificação ácida do óleo residual.

Catalisador	Equação de Regressão	R^2
ZnAl_2O_4	Rendimento = $72,13 + 18,49^\circ\text{C} + 3,56^\circ\text{T} - 1,14^\circ\text{RC} \pm 0,89$	99,85
CoAl_2O_4	Rendimento = $57,47 + 22,05^\circ\text{C} + 5,42^\circ\text{T} \pm 3,96$	96,53

Para os modelos em estudo, o valor do R^2 foi igual a 0,9985 para o $ZnAl_2O_4$ e 0,9653 para o $CoAl_2O_4$, isto é, 99,85% e 96,53% das variações no rendimento da reação podem ser explicados pelo modelo ajustado. Pode-se dizer que os modelos de regressão são significativos e podem ser utilizados para fins aproximados, desde que esteja limitado à faixa experimental utilizada.

Curvas de contorno e superfícies de resposta para o $ZnAl_2O_4$ e $CoAl_2O_4$

A análise de superfície de resposta permite a definição das condições mais adequadas que maximizam a variável de resposta. Esta técnica foi utilizada para definir as faixas ótimas operacionais para o processo de produção de biodiesel a partir de óleo residual, em função do rendimento (%).

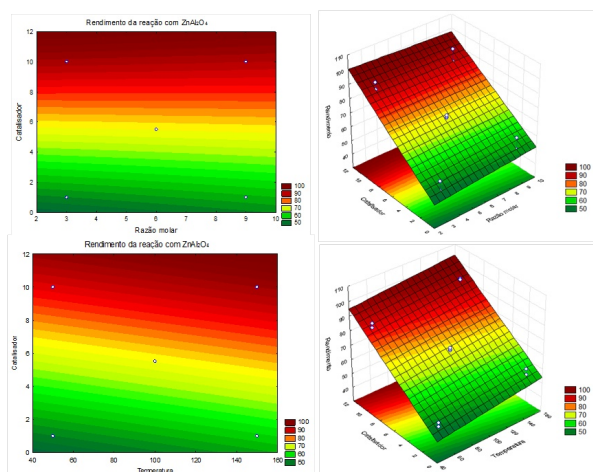


Figura 6. Superfícies de respostas e curvas de contorno em função do rendimento da reação catalisada por $ZnAl_2O_4$: (a) CxR; (b) CxT; (c) TxR

Analisando as variáveis que apresentaram influência significativa nas reações avaliadas, plotou-se as curvas de contorno com suas respectivas superfícies de respostas do rendimento (%) em função de duas variáveis, para observação das melhores faixas de respostas, conforme a seguir. A tendência da curva permite a avaliação do

efeito da variável sobre o rendimento.

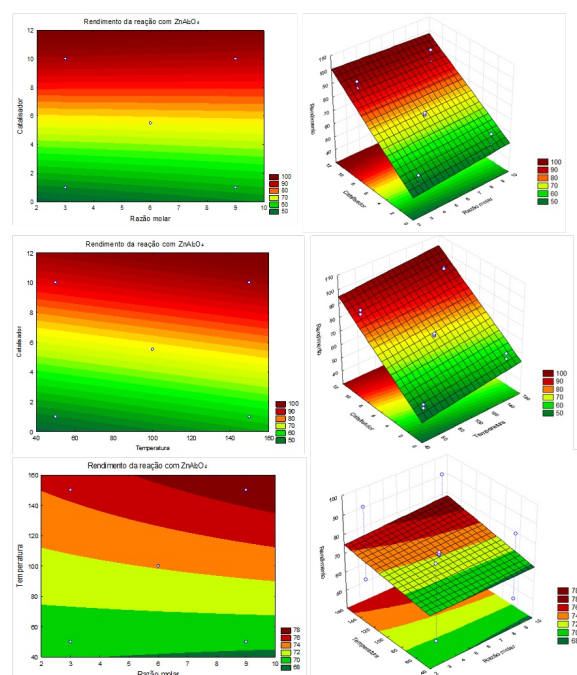


Figura 6. Superfícies de respostas e curvas de contorno em função do rendimento da reação catalisada por $ZnAl_2O_4$: (a) CxR; (b) CxT; (c) TxR

Analisando as variáveis que apresentaram influência significativa nas reações avaliadas, plotou-se as curvas de contorno com suas respectivas superfícies de respostas do rendimento (%) em função de duas variáveis, para observação das melhores faixas de respostas, conforme a seguir. A tendência da curva permite a avaliação do efeito da variável sobre o rendimento.

Corroborando-se na análise da superfície (Figura 6 a,b e c) que a variável concentração de catalisador possui uma elevada significância estatística sobre o rendimento. Percebe-se que ao utilizar concentrações superiores a 7 % de $ZnAl_2O_4$, se obtém rendimentos maiores que 80% independente da temperatura e da razão molar. As superfícies de resposta das reações com $ZnAl_2O_4$ demonstram um máximo de conversão com 10% catalisador.

Diferentemente, nas reações catalisadas com $CoAl_2O_4$ deve-se considerar a

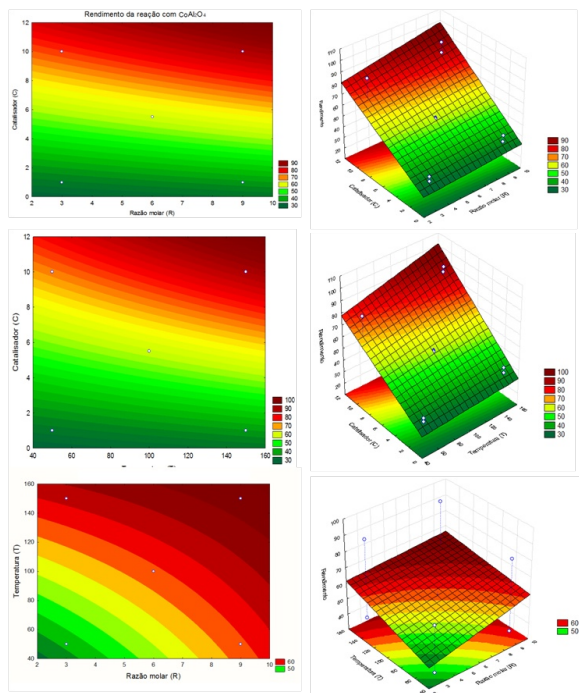


Figura 7. Superfícies de respostas e curvas de contorno em função do rendimento da reação catalisada por CoAl_2O_4 : (a) CxR; (b) CxT; (c) TxR

temperatura para atingir elevados valores de rendimento. Para obter rendimento acima de 80% com 7% de CoAl_2O_4 é necessário trabalhar a temperatura de 140°C e razão molar de 6 (Figura 7.b) ou temperatura de 100°C e razão molar de 9 (Figura 7. a).

Dos resultados do planejamento de experimentos, especificamente da superfície de resposta podem-se propor condições experimentais idôneas que maximizam a conversão do óleo residual em biodiesel, utilizando os catalisadores avaliados, estas são:

- Reação catalisada com ZnAl_2O_4 : 10% de catalisador, temperatura de 100°C e razão molar entre 3 e 9.
- Reação catalisada com CoAl_2O_4 : 10% de catalisador, temperatura de 150°C e razão molar de 9:1.

CONCLUSÕES

Caracterização dos catalisadores por suas propriedades texturais e estruturais.

- A análise de fisissorção de N_2 dos catalisadores revelou que a metodologia de preparo possui influência sobre as propriedades texturais dos catalisadores. Os gráficos de adsorção/dessorção mostraram que as amostras são mesoporosas (diâmetro médio do poro de 2 a 50 nm). As análises de BET identifica o fenômeno de histerese tipo H1 para ambos os catalisadores, com uma geometria similar à do tipo IV, típico de materiais mesoporosos.
- Nos difratogramas dos catalisadores de CoAl_2O_4 e ZnAl_2O_4 é possível observar os picos associados com a presença de uma fase única com estrutura do tipo espinélio normal, conforme as fichas JCPDS 44-0160 para o CoAl_2O_4 e a JCPDS 05-0669 para o ZnAl_2O_4 .

Transesterificação metílica do OGR utilizando os catalisadores sintetizados

Da avaliação realizada sobre a possibilidade de utilizar óxidos metálicos de cobalto e zinco com estrutura tipo espinélio na transesterificação metílica do OGR se podem obter as seguintes conclusões:

- O estudo estatístico mostrou-se eficaz para avaliação dos parâmetros que exerce maior influência sobre o processo de produção do biodiesel metílico do OGR; a condução de planejamentos experimentais permitiu a determinação do efeito dos principais parâmetros de processo sobre o rendimento da reação.
- A variável que apresentou maior influência (sendo está positiva) nas reações tanto catalisadas por ZnAl_2O_4 como CoAl_2O_4 foi a concentração de catalisador (C). Nas reações utilizando o ZnAl_2O_4 também foram significativas a temperatura e a interação

quantidade de catalisador: razão molar metanol-OGR e nas que utilizam CoAl_2O_4 , só a temperatura.

- Os maiores rendimentos para as reações com ZnAl_2O_4 foram obtidos na banda reacional de 100°C, 10% de catalisador e razão molar água:óleo na faixa 3:1 a 9:1. Para a reações com CoAl_2O_4 foram obtidos com 10% de catalisador, temperatura de 150°C e razão molar de 9:1.

- A avaliação da influência das variáveis sobre a acidez do biodiesel, demonstrou em todas as reações a quantidade de catalisador é o único fator significativo, sendo preciso utilizar quantidades de 10% para atingir acidez menor que 2mgKOH/g.

- De acordo com os ensaios realizados considera-se que o processo de transesterificação heterogênea do OGR utilizando ZnAl_2O_4 ou CoAl_2O_4 é uma excelente alternativa ao processo convencional de produção de biodiesel, entretanto introduz uma pré-etape de purificação da matéria prima a qual deve ser avaliada economicamente.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, T.A.; RODRIGUES, I. A.; BRAGA, V.S. 2016. Synthesis of ethyl biodiesel from soybean oil, frying oil and chicken fat, using catalysts based on vanadium pentoxide. *Energy* 97: 528-533.

ALVES, C.T.; OLIVEIRA, A.; CARNEIRO, S.A.V.; SILVA, A.G.; ANDRADE, H.M.C.; VIEIRA DE MELO, S.A.B.; TORRES, E.A. 2013. Transesterification of waste frying oil using a zinc aluminate catalyst. *Fuel Processing Technology* 106: 102-107.

AMANI, H.; AHMAD, Z.; HAMEED, B.H. 2014. Highly active alumina supported Cs-Zr mixed oxide catalysts for low-temperature transesterification of waste cooking oil. *Applied Catalysis A: General* 487: 16-25.

BOURNAY, L.; HILLION, G.; BOUCOT, P.; CHODORGE, J.A.; BRONNER, C.; FORESTIERE, A. Transesterification of a vegetable oil or animal oil, using an aliphatic monoalcohol(methanol) in excess, with separation, recycling of excess alcohol to produce glycerol and alkyl ester in presence of zinc aluminate catalyst. Patent US 20040034244 A1. 19 fev. 2004

COSTA, A.C.F.M.; VIEIRA, D.A.; LULA, R.P.T.; ANDRADE, H.M.C.; SOUZA, E.C.; GAMA, L.; SANTOS, P.T.A. 2006a. Preparação do suporte ZnAl_2O_4 via reação de combustão e sua caracterização. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* 1; n. 2: 37-45.

DAVAR, F.; SALAVATI-NIASARI, M. 2011. Synthesis and characterization of spinel-type zinc aluminate nanoparticles by a modified sol-gel method using new precursor. *Journal of Alloys and Compounds* 509, n. 5: 2487-2492.

DERAZ, N. M. 2013. Formation and Characterization of Cobalt Aluminate Nano-Particles. *Int. J. Electrochem. Sci.* 8: 4036 – 4046.

DHANASEKARAN, K.; DHARMENDIRAKUMAR, M. 2014. Biodiesel characterization and optimization study of used frying palm oil. *International Journal of Current Research and Academic Review* 2, n. 1: 105-120.

HASHEMZEHI, M.; SAGHATOLESLAMI, N.; NAYEBZADEH, H. 2016. Study on the structure and catalytic performance of $\text{ZnxCu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ catalysts synthesized by the solution combustion method for the esterification reaction. *Comptes Rendus Chimie* 19, n. 8: 955-962.

HILLION, G. and LE PENNEC, D. Processo de alcoólise de óleos ácidos de origem vegetal ou animal. Patente PI0400322-5. 15/03/2004. . Disponível em: <<http://www.patentesonline.com.br/processo-de-alco-lise-de-leos-cidos-de-origem-vegetal-ou-animal-151611.html#adsense1>> Acesso em fevereiro 2016.

HOCEVAR, L. Biocombustível de óleos e gorduras residuais – a realidade do sonho. In: II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2005, Varginha-MG. Anais. Lavras -MG : UFLA, 2005. v. 1. p. 1-4.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, MME. Plano decenal de expansão de energia: 2007-2016; Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético. Brasília: MME, 2007. 2 v. : il. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pdee/forms/epeestudo.aspx>> Acesso em Janeiro 2015

MUTREJA, V.; SINGH, S.; ALI, A. 2012. Sodium aluminate as catalyst for transesterification of waste mutton fat. Journal of Oleo Science 61, n. 11: 665-674.

PARK, Y.M.; LEE, J.Y.; CHUNG, S.H.; PARK, I.S.; LEE, S.Y.; KIM, D.K.; LEE, J.S.; LEE, K.Y. 2010. Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel. Bioresource Technology 101, n.1:59–61.

THAWATCHAI MANEERING, SIDUDJING KAWI, YANJUN DAI, CHI-HWA WANG. 2016. Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure. Energy Conversion and Management 123, n.1: 487-497.