

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO PARA SÍNTESE
DE BIODIESEL EM SISTEMA CONTÍNUO**

WALLAS DOUGLAS DE MACÊDO SOUZA

São Carlos-SP

2023



WALLAS DOUGLAS DE MACÊDO SOUZA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR HETEROGÊNICO PARA SÍNTESE
DE BIODIESEL EM SISTEMA CONTÍNUO**

Trabalho de dissertação apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Mansur Assaf
Coorientadora: Dra. Alexandra Mary Gonçalves

Área de Pesquisa – Reatores Químicos
Heterogêneos e Catálise

São Carlos-SP

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Wallas Douglas de Macedo Souza, realizada em 15/03/2023,

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Jose Mansur Assaf (UFSCar)

Profa. Dra. Cinthia de Castro Oliveira (UFMG)

Profa. Dra. Renata de Aquino Brito Lima Corrêa (UFLA)

AGRADECIMENTOS

À minha mãe **Maria da Glória**, que é uma grande mulher, um exemplo de persistência e garra.

Ao meu pai **Manoel Alexandre de Souza** (*in memoriam*), que sempre será lembrado pelo seu afeto enquanto pai, marido e homem exemplar.

À minha irmã **Wedna Souza**, por ser um apoio à família na minha ausência.

Aos **professores da pós-graduação**, que contribuíram para ampliação da minha bagagem de conhecimentos.

Ao meu orientador **José Mansur Assaf** e à minha coorientadora **Alexandra Mary Gonçalves**, pela disponibilidade nas orientações e contribuições para a construção do meu trabalho.

Enfim, à todas as pessoas que contribuíram com a minha trajetória acadêmica.

Apoio Financeiro

O presente trabalho foi executado com apoio do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo para o Setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP), na qual o PRH 39 da UFSCar se insere com o Programa de Especialização em Biocombustíveis.

A investigação também foi apoiada pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - (CAPES) Brasil - Código de Financiamento 001.

Na oportunidade, agradeço ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa/UFSCar) pela facilitação das análises em geral.

*“Tenho instinto de pássaro. Por isso,
nunca me dei bem com gaiolas”*

(Inspirado em Sérgio Vaz)

RESUMO

O crescente interesse pela produção de biodiesel tem incentivado estudos que propiciem a geração de uma tecnologia nacional neste campo, tendo em vista que, industrialmente, o biodiesel já é produzido em sistemas contínuos, mas o preço do produto final ainda é elevado. No presente trabalho, objetivou-se sintetizar e aplicar catalisadores básicos em processos heterogêneos de produção de biodiesel pelas transesterificações etílica e metílica, visando a produção de *pellets* mecânica e quimicamente estáveis para a aplicação em sistema para a produção contínua de biodiesel em reator rotativo sob aquecimento por radiação micro-ondas. Para isso, sintetizou-se óxidos do tipo x-SrO-CaO-Al₂O₃ pelo método hidrotérmico, seguido de caracterizações quanto à sua cristalinidade, morfologia, perfil térmico e composição química. Inicialmente, os catalisadores sintetizados foram aplicados em sistema de batelada para a reação modelo de transesterificação etílica e metílica avaliando condições como tempo de contato, reuso e contribuição homogênea e, seguida, na reação com óleo de soja. A peletização foi realizada sob diferentes proporções entre catalisador e ligante, bem como por distintos tratamentos térmicos. Após atendidos os requisitos estipulados, os *pellets* foram aplicados em sistema contínuo sob irradiação de micro-ondas. A análise de conversão foi acompanhada por cromatografia em fase gasosa. Os resultados apontaram eficácia no método de síntese hidrotérmica, que favoreceu a formação de um catalisador adequado à transesterificação (0,8-SrO-CaO-Al₂O₃). Sendo que, em apenas 5 min de reação já foi atingido 95% e 72% de conversão para as transesterificações metílica e etílica, respectivamente, com contribuição homogênea de 5% para ambos os casos. O catalisador 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃ demonstrou estabilidade para reuso, mantendo 95% de conversão para 6 ciclos reacionais na metanólise e ~80% por 4 ciclos para a etanólise. Para o processo realizado com óleo vegetal em batelada alcançou-se 88% de conversão para a metanólise após 60 min de reação, entretanto, sob as mesmas condições adotadas não houve conversão para a etanólise. Na aplicação dos *pellets* no sistema contínuo proposto, percebeu-se que as conversões foram baixas (<5%), todavia, o material não se desintegrou no processo. De modo geral, percebeu-se a necessidade de novas investigações para avaliar condições que possam maximizar a atividade catalítica do *pellet*, uma vez que o emprego do catalisador nessa forma representa uma alternativa promissora para superar os desafios ligados à produção contínua para sistemas de leito empacotado.

Palavras-chave: Óxido misto, micro-ondas, peletização, reator de leito rotativo, transesterificação.

ABSTRACT

The growing interest in biodiesel production has encouraged studies that enable the generation of national technology in this field, considering that, industrially, biodiesel is already produced in continuous systems, but the price of the final product is still high. In the present work, the objective was to synthesize and apply basic catalysts in heterogeneous biodiesel production processes through ethyl and methyl transesterification, aiming at the production of mechanically and chemically stable pellets for application in a system for the continuous production of biodiesel in a rotating reactor under heating by microwave radiation. To this end, oxides of the $x\text{-SrO-CaO-Al}_2\text{O}_3$ type were synthesized using the hydrothermal method, followed by characterizations regarding their crystallinity, morphology, thermal profile and chemical composition. Initially, the synthesized catalysts were applied in a batch system for the ethyl and methyl transesterification model reaction, evaluating conditions such as contact time, reuse and homogeneous contribution and, then, in the reaction with soybean oil. Pelletization was carried out under different proportions between catalyst and binder, as well as by different heat treatments. After meeting the stipulated requirements, the pellets were applied in a continuous system under microwave irradiation. Conversion analysis was followed by gas chromatography. The results showed effectiveness in the hydrothermal synthesis method, which favored the formation of a catalyst suitable for transesterification (0.8-SrO-CaO-Al₂O₃). In just 5 minutes of reaction, 95% and 72% conversion for methyl and ethyl transesterifications, respectively, was achieved, with a homogeneous contribution of 5% for both cases. The 0.8-SrO-CaO-Al₂O₃ catalyst demonstrated stability for reuse, maintaining 95% conversion for 6 reaction cycles in methanolysis and ~80% for 4 cycles for ethanolysis. For the process carried out with vegetable oil in batch, 88% conversion to methanolysis was achieved after 60 min of reaction, however, under the same conditions adopted there was no conversion to ethanolysis. When applying the pellets in the proposed continuous system, it was noticed that the conversions were low (<5%), however, the material did not disintegrate in the process. In general, the need for new investigations to evaluate conditions that can maximize the catalytic activity of the pellet was perceived, since the use of the catalyst in this form represents a promising alternative to overcome the challenges linked to continuous production for packed bed systems.

Keywords: Mixed oxide, microwave, pelletizing, rotating bed reactor, transesterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aspectos do sistema de síntese e aparência do catalisador: a) frasco de teflon e autoclave; b) catalisador na etapa prévia à remoção de umidade; c) catalisador calcinado.....	28
Figura 2 - Sistema reacional em batelada com 6 reatores.....	31
Figura 3 - Esquema geral do processo adotado para a peletização: a) mistura entre reagentes e solvente; b) pasta extrudada em formato cilíndrico; c) <i>pellets</i> no leito do reator.....	34
Figura 4 - Esquema do sistema contínuo composto por RPB + micro-ondas.....	36
Figura 5 - Esquemática do reator rotativo de leito fixo com suas reais dimensões.....	37
Figura 6 - Difratoformas de raios-X dos catalisadores sintetizados.....	39
Figura 7 - Micrografias MEV para os catalisadores a) 0,6-SrO-CaO-Al ₂ O ₃ e b) 0,8-SrO-CaO-Al ₂ O ₃	41
Figura 8 - Mapeamento por EDS da superfície do catalisador 0,6-SrO-CaO-Al ₂ O ₃	42
Figura 9 - Mapeamento por EDS da superfície do catalisador 0,8-SrO-CaO-Al ₂ O ₃	43
Figura 10 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos catalisadores: a) 0,6-SrO-CaO-Al ₂ O ₃ ; b) 0,8-SrO-CaO-Al ₂ O ₃ ; c) 0,8-SrO-CaO-Al ₂ O ₃ após 6 ciclos de reuso.....	45
Figura 11 - Distribuição do volume de poros dos catalisadores: a) 0,6-SrO-CaO-Al ₂ O ₃ ; b) 0,8-SrO-CaO-Al ₂ O ₃ ; c) 0,8-SrO-CaO-Al ₂ O ₃ após 6 ciclos de reuso.....	46
Figura 12 - Curvas TG/DTG dos catalisadores a) 0,6-SrO-CaO-Al ₂ O ₃ recém-sintetizado; b) 0,6-SrO-CaO-Al ₂ O ₃ armazenado por 03 semanas; c) 0,8-SrO-CaO-Al ₂ O ₃ recém-sintetizado; d) 0,8-SrO-CaO-Al ₂ O ₃ armazenado por 03 semanas; e) 0,8-SrO-CaO-Al ₂ O ₃ após 6 ciclos de reuso; f) CaO-Al ₂ O ₃	48
Figura 13 - Conversões em ésteres durante 1 h de transesterificação modelo: a) metílica a 65 °C; b) etílica a 65 °C.....	50
Figura 14 - Conversões em ésteres para todos os catalisadores investigados, durante 1 h de transesterificação modelo: a) metólise a 65 °C; b) etanolise a 70 °C.....	51
Figura 15 - Estudo cinético de diferentes catalisadores para a transesterificação: a) metílica a 65 °C; b) etílica a 70 °C.....	52
Figura 16 - Estudo de reuso do catalisador 0,8-SrO-CaO-Al ₂ O ₃ sob transesterificação metílica para a reação a 65 °C em 30 min.....	53

Figura 17 - Estudo do reuso dos catalisadores 0,6-SrO-CaO-Al ₂ O ₃ e 0,8-SrO-CaO-Al ₂ O ₃ para a transesterificação etílica a 70 °C e 30 min.....	54
Figura 18 - Estudo cinético e avaliação da contribuição homogênea para 0,8-SrO-CaO-Al ₂ O ₃ na transesterificação: a) metílica (65 °C, 3 min e 15:1); b) etílica (70 °C, 15 min e 6:1).....	55
Figura 19 - Influência da razão de SrO na reação de transesterificação em 5 min: a) metílica a 65 °C; b) etílica a 70 °C.....	56
Figura 20 - Desempenho do catalisador 0,8-SrO-CaO-Al ₂ O ₃ na conversão de biodiesel a partir do óleo de soja para sistema de transesterificação em batelada metílica (65 °C) e etílica (70 °C).....	57
Figura 21 - Aplicação dos <i>pellets</i> em sistema de batelada com molécula-modelo para 15 min de reação.....	59
Figura 22 - <i>Vials</i> contendo os <i>pellets</i> provenientes dos ensaios em batelada.....	60
Figura 23 - Ensaios contínuos para a reação com molécula-modelo em sistema de RPB + micro-ondas com catalisador em formato de <i>pellet</i>	61
Figura 24 - Ensaios contínuos para a transesterificação metílica do óleo de soja em sistema de RPB + micro-ondas aplicando catalisador em formato de <i>pellet</i>	62
Figura 25 - Aspecto visual dos <i>pellets</i> no RPB após a reação com óleo vegetal.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantificação química dos catalisadores.....	44
Tabela 2 - Propriedades texturais dos catalisadores que obtiveram destaque no processo de transesterificação.....	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 BIODIESEL.....	16
2.2 CATALISADORES.....	18
2.2.1 Óxidos metálicos.....	20
2.3 PELETIZAÇÃO.....	21
2.4 REATOR ROTATIVO DE LEITO EMPACOTADO.....	22
2.5 IRRADIAÇÃO POR MICRO-ONDAS.....	24
3 OBJETIVOS.....	27
3.1 GERAL.....	27
3.2 ESPECÍFICOS.....	27
4 METODOLOGIA.....	28
4.1 SÍNTESE DO CATALISADOR.....	28
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	29
4.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM REGIME DE BATELADA.....	30
4.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA NA TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÓLEO VEGETAL.....	32
4.5 OBTENÇÃO DOS <i>PELLETS</i>	33
4.6 AVALIAÇÃO DOS <i>PELLETS</i> SOB SISTEMA EM BATELADA.....	35
4.7 ENSAIOS NO SISTEMA COMPOSTO POR MICRO-ONDAS EQUIPADO COM REATOR ROTATIVO DE LEITO FIXO (RPB).....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	39
5.2 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM REGIME DE BATELADA.....	49
5.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA NA TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÓLEO VEGETAL.....	57
5.4 OBTENÇÃO DOS <i>PELLETS</i>	58
5.5 AVALIAÇÃO DOS <i>PELLETS</i> SOB SISTEMA EM BATELADA.....	59
5.6 ENSAIOS NO SISTEMA COMPOSTO POR MICRO-ONDAS EQUIPADO COM REATOR ROTATIVO DE LEITO FIXO (RPB).....	60
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	64
REFERÊNCIAS.....	65

1 INTRODUÇÃO

Devido ao aumento da demanda energética global, bem como à dependência de combustíveis fósseis, a exemplo de petróleo bruto, carvão e gás natural, que além de não renováveis, emitem gases nocivos para a atmosfera (THANGARAJ *et al.*, 2019), as investigações científicas têm buscado por combustíveis que substituam o diesel comum, englobando nesse contexto, propostas tecnicamente viáveis, economicamente competitivas e ambientalmente seguras, a partir de matérias-primas disponíveis a um custo acessível (THANGARAJ *et al.*, 2019).

Nesse cenário de diversificação da matriz energética global surge o biodiesel, que já ocupa a posição de segundo biocombustível mais utilizado no mundo (BRAUN *et al.*, 2021), sendo composto por ésteres monoalquílicos de ácidos graxos com cadeia longa, que pode ser produzido pela esterificação dos ácidos graxos ou transesterificação de óleos vegetais, gorduras animais e óleo de cozinha (KUSUMO *et al.*, 2017; RABIE *et al.*, 2019). A transesterificação, consiste na conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, seguida pela conversão dos diglicerídeos em monoglicerídeos e glicerol, obtendo-se uma molécula de éster metílico em cada etapa. A produção convencional de biodiesel emprega catalisadores alcalinos homogêneos e metanol, devido à alta eficiência e tempos curtos quando aplicados à reação de transesterificação (KNOTHE, 2005; MONTEIRO *et al.*, 2021). Todavia, alguns inconvenientes podem ser gerados nesse processo, como a formação de sabão (que reduz o rendimento do éster e dificulta a separação do glicerol) (MIBIELLI *et al.*, 2019), a necessidade do tratamento da água utilizada para eliminação do catalisador e o subproduto glicerina que contém muitas impurezas (MONTEIRO *et al.*, 2021). Enquanto isso, catalisadores heterogêneos são capazes de suportar condições de alta temperatura e pressão, além de apresentar vantagens no que diz respeito à sua recuperação e reutilização, à seletividade, longa vida útil, bem como versatilidade para suportar modificações que lhes conferem alta atividade (THANGARAJ *et al.*, 2019). Todavia, um dos principais desafios para a viabilidade do processo é a obtenção de um catalisador heterogêneo adequado, com alta atividade, estabilidade e que possa atuar em condições mais brandas (THANGARAJ *et al.*, 2019; VASIĆ *et al.*, 2020).

Os óxidos metálicos representam uma das categorias mais importantes e utilizadas como catalisadores heterogêneos em função de suas propriedades ácido-base e redox (GAWANDE; PANDEY; JAYARAM, 2012). Além disso, esses óxidos são insolúveis

em metanol e possuem baixa toxicidade (CHANGMAI *et al.*, 2020). Dentre esses, o óxido de cálcio (CaO) é o mais estudado por sua alta atividade, baixo preço e por ser não tóxico (DEGFIE; MAMO; MEKONNEN, 2019). No entanto, pode ocorrer lixiviação da espécie ativa para o meio reacional, o que compromete a possibilidade de reutilização do catalisador (CATARINO *et al.*, 2017). Para superar essa deficiência, o CaO pode ser inserido em um suporte que promova melhoria em sua estabilidade (DEHGHANI; HAGHIGHI; VARDAST, 2019; PAVLOVIC *et al.*, 2020), a exemplo do Al_2O_3 , que pode funcionar como um suporte mesoporoso ideal devido à sua elevada área superficial, distribuição de poros e flexibilidade estrutural (KESSERWAN *et al.*, 2020).

A literatura revela que o uso de óxidos metálicos mistos promove ganhos que envolvem o aumento da força básica, área superficial específica e melhor estabilidade catalítica, quando comparados aos óxidos metálicos simples (CHANG *et al.*, 2014; BRAUN *et al.*, 2021). Com isso, um dos candidatos para essa associação com o CaO seria o óxido de estrôncio (SrO) que, para a reação de transesterificação, possui melhor capacidade catalítica do que o CaO isoladamente (ROSCHAT *et al.*, 2018). Zhang *et al.* (2021) apontam que o óxido trimetálico composto por SrO-CaO- Al_2O_3 tem demonstrado um desempenho promissor na produção de biodiesel via transesterificação com álcoois, superando até mesmo a questão da baixa estabilidade atribuída ao CaO.

Até recentemente, a transesterificação era comumente realizada por processos com operação em batelada, porém, a mudança para a atual produção de biodiesel em fluxo contínuo incluiu benefícios ligados à redução do tempo reacional e dos custos, passando a ser evidenciada cada vez mais a necessidade de uso de catalisadores em formato de *pellets* para atender essa demanda e para superar problemas de entupimento e queda de pressão que são evidenciados no uso de reatores de leito fixo, por exemplo. Nos processos contínuos, uma das possibilidades discutida na literatura é o uso de reatores rotativos de leito empacotado (RPB), que são capazes de aumentar a eficiência da micromistura e a transferência de massa pela utilização de grande força centrífuga (TALEBIAN-KIAKALAEH; AMIN; MAZAHARI, 2013).

O uso do biodiesel é uma alternativa ecologicamente viável e com previsão de ascensão. Entretanto, sua obtenção possui desafios ligados aos custos da conversão do óleo, baixa eficiência de produção e longos tempos reacionais, que poderiam ser reduzidos mediante a otimização e aprimoramento do processo produtivo (NOMANBHAY; ONG, 2017; GUPTA; AGARWAL; DALAI, 2020). Nesse contexto, a tecnologia de micro-ondas (MW) tem despertado interesse como uma ferramenta para a

síntese e desenvolvimento de processos, devido ao aumento do rendimento de reações químicas, sua boa seletividade e redução no tempo de processamento, que pode conduzir à minimização de produtos secundários, permitindo a economia de energia e intensificação do processo sob a ação de efeitos térmicos e não térmicos das micro-ondas, que são incididas de forma direta homogênea sob a matriz (SIVARAMAKRISHNAN; INCHAROENSAKDI, 2018; NOMANBHAY; ONG, 2017).

Diante da abordagem apresentada, neste estudo propõe-se a avaliação da atividade de catalisadores heterogêneos compostos por CaO e SrO para a produção de biodiesel em processo contínuo via reação de transesterificação, utilizando um sistema composto por um reator RPB sob radiação micro-ondas, visando bom rendimento e redução do tempo reacional.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 BIODIESEL

Há uma tendência no aumento da demanda energética fundamentada no crescimento econômico de qualquer país. Porém, grande parte das fontes disponíveis estão atreladas ao uso de combustíveis fósseis, como o petróleo bruto, o carvão e o gás natural, que além de não renováveis, causam poluição do ar devido à emissão de gases nocivos para atmosfera (THANGARAJ *et al.*, 2019; MATHEW *et al.*, 2021). Buscando ultrapassar a barreira atrelada ao uso de combustíveis de origem não-renovável, esforços têm sido direcionados a pesquisas que identifiquem novas alternativas de combustíveis que substituam o diesel de petróleo e que sejam tecnicamente viáveis, economicamente competitivas, ambientalmente seguras e, com fontes de matéria-prima disponíveis a um custo acessível (THANGARAJ *et al.*, 2019).

Diante da necessidade de diversificação da matriz energética, surge o biodiesel, que já ocupa a posição de segundo biocombustível mais utilizado no mundo (BRAUN *et al.*, 2021), sendo composto por ésteres monoalquílicos de ácidos graxos com cadeia longa, que pode ser produzido pela esterificação dos ácidos graxos ou transesterificação (métodos mais tradicionais) de óleos vegetais, gorduras animais e óleo de fritura (KUSUMO *et al.*, 2017; RABIE *et al.*, 2019). Além da questão relacionada à redução de danos ambientais, a produção de biodiesel oferece ao país benefícios associados à segurança energética, expansão do setor agrícola e maior estabilidade econômica (CREMONEZ *et al.*, 2015). Aliado a isso, pode-se citar como vantagens do biodiesel: seu alto índice de cetano, promovendo uma melhor ignição e retenção da qualidade do biodiesel mesmo depois de misturado ao diesel mineral; sua menor pressão de vapor, que reduz sua taxa de combustão espontânea; seu conteúdo energético que é semelhante aos combustíveis convencionais, sendo possível utilizá-lo sozinho ou misturado ao diesel convencional sem a necessidade de modificações nos motores existentes e sua menor volatilidade (MATHEW *et al.*, 2021; SINGH; SINGH, 2010).

A produção de biodiesel pode ser categorizada em quatro gerações, estando essa classificação ligada tanto à sua matéria-prima, quanto às tecnologias de produção. Na primeira geração, tem-se as matérias-primas vegetais comestíveis, como os óleos de soja, colza, palma, milho, dentre outras. Na segunda geração, estão as fontes não comestíveis, a exemplo do nim e do pinhão manso. Já as culturas que não competem por terra, como

as microalgas, gordura animal e óleo residual de cozinha, compõem a terceira geração. Por fim, a quarta geração consiste em algas geneticamente modificadas, estando essa última em um patamar menos explorado (SYAFIUDDIN *et al.*, 2020).

A matéria-prima tem papel relevante na geração do biocombustível, uma vez que sua disponibilidade e custo dependem da localização geográfica, práticas agrícolas de cada país e no teor de ácidos graxos monoinsaturados da matriz. Contudo, no geral, ela é responsável por 80 a 85% do custo total da produção (MATHEW *et al.*, 2021). Globalmente, 31% do biodiesel é produzido a partir de óleo de palma, 27% de óleo de soja e 20% de óleo de colza (CHANGMAI *et al.*, 2020). No Brasil, embora a soja possua baixo teor de óleo (~18%), essa é a principal matéria-prima utilizada na produção de biodiesel, principalmente porque seu subproduto (farelo) é utilizado como ração animal e pode ser exportado (MIZIK; GYARMATI, 2021; CREMONEZ *et al.*, 2015).

Já a transesterificação, é uma reação muito utilizada na produção de biodiesel e consiste na conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, seguida pela conversão destes em monoglicerídeos e glicerol, obtendo-se uma molécula de éster alquílico (por exemplo, éster metílico) em cada etapa. A energia necessária nesse processo pode ser reduzida com o uso de um catalisador. Contudo, a produção convencional de biodiesel emprega catalisadores alcalinos homogêneos e o metanol, principalmente, devido à sua alta eficiência e tempos curtos quando aplicados a reação de transesterificação (MONTEIRO *et al.*, 2021; KNOTHE, 2005). Todavia, alguns inconvenientes podem ser gerados nesse processo, como a formação de sabão (que reduz o rendimento do éster e dificulta a separação do glicerol) (MIBIELLI *et al.*, 2019), a necessidade do tratamento da água utilizada para eliminação do catalisador e a qualidade do subproduto glicerina que contém muitas impurezas (MONTEIRO *et al.*, 2021).

Dentre os fatores que afetam a produção de biodiesel, pode-se citar: a razão molar entre álcool e óleo, que pode impactar o rendimento do biodiesel e a separação do glicerol na etapa de purificação; a concentração de catalisador, na qual uma quantidade superior à faixa ideal pode culminar na formação de sabão e redução do rendimento de ésteres; o teor de ácidos graxos livres (AGL) e de água da matéria-prima, que implica em oscilações na quantidade ideal de catalisador; a temperatura da reação, que está ligada à redução na viscosidade do óleo e do tempo de reação, mas que fica limitada ao ponto de evaporação do solvente, ou ainda se restringe devido à saponificação dos triglicerídeos que é acelerada pela alta temperatura; o tempo de reação, que está atrelado à faixa ideal para um maior rendimento de ésteres, ou que também pode resultar na formação de sabão,

quando em excesso; a velocidade de agitação, que sob baixo nível de mistura pode ocasionar uma menor formação de produto e, quando bastante elevada, pode levar à reação de saponificação e, o tipo de catalisador, na qual almeja-se que seja estável, altamente ativo e barato. Salienta-se, que todas essas variáveis impactam no custo final do processo e podem comprometer a viabilidade econômica do produto final (MATHEW *et al.*, 2021).

Industrialmente, o metanol ainda é o álcool mais utilizado na produção de biodiesel, estando seu uso associado à ausência de reações secundárias (como a formação de sabão), isenção de umidade, propriedades físico-químicas (álcool polar e de cadeia mais curta) e baixo custo, quando comparado ao etanol (CREMONEZ *et al.*, 2015). Contudo, além da sua toxicidade, há o risco de explosão do vapor do metanol devido ao seu baixo ponto de ebulição, oportunizando assim o uso do etanol, por ser menos tóxico que o metanol, bem como vislumbra-se a geração de um combustível totalmente oriundo de fontes renováveis (STAMENKOVIĆ; VELIČKOVIĆ; VELJKOVIĆ; 2011; ROSCHAT *et al.*, 2021; MATHEW *et al.*, 2021). Como desvantagens, normalmente, associa-se a necessidade do uso de temperatura mais elevada na produção e a necessidade de uma maior quantidade de reagente (RUBIO-CABALLERO *et al.*, 2013).

2.2 CATALISADORES

Convencionalmente, catalisadores homogêneos como o hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e metóxido de sódio (NaOCH₃) são utilizados para a produção de biodiesel pela reação de transesterificação, devido à rápida taxa de reação com alto rendimento (LEE *et al.*, 2020; AL-MUHTASEB *et al.*, 2021). Contudo, existem questões ligadas à saponificação e difícil separação do produto, bem como à reciclagem e reuso do catalisador, que desencadeiam no aumento do consumo de água, encarecendo o processo (DU *et al.*, 2019; ZHU *et al.*, 2021).

Enquanto isso, os catalisadores heterogêneos são capazes de suportar condições de alta temperatura e pressão, além das vantagens no que diz respeito à sua recuperação, reutilização, seletividade, longa vida útil, bem como a versatilidade para suportar modificações que lhes conferem alta atividade (THANGARAJ *et al.*, 2019). Todavia, uma das principais preocupações para a viabilidade do processo que envolve a produção de biodiesel é o uso de um catalisador adequado, que promove discussões em termos de eficiência e os possíveis impactos na qualidade do biodiesel, já que a espécie ativa (a

exemplo do cálcio) pode sofrer lixiviação durante a transesterificação (THANGARAJ *et al.*, 2019; VASIĆ *et al.*, 2020) e, a concentração limite é estabelecida pela resolução vigente para biocombustíveis que, no Brasil, pode ser consultada na legislação da ANP Nº 920 de 04/04/2023 que estará em vigor a partir de julho de 2023 (BRASIL, 2023). Ressalta-se que, para verificar a possibilidade de aplicação de um catalisador em escala comercial, ensaios de reuso são essenciais para compreender sua estabilidade, principalmente, por questões de custo do processo (AL-MUHTASEB *et al.*, 2021).

Vários catalisadores heterogêneos têm sido utilizados para a reação de transesterificação, dentre eles estão: óxidos de metais alcalinos, como o MgO (LEE *et al.*, 2020), o CaO (BANKOVIĆ–ILIĆ *et al.*, 2017), SrO (ROCHAT *et al.*, 2018) e óxidos de metais de transição como TiO₂ (GARDY *et al.*, 2017), zeólitas (SUPPES *et al.*, 2004), dentre outros tipos de catalisadores suportados por materiais de elevada área superficial (ZHAO *et al.*, 2013). O uso de suporte pode prolongar a vida útil do catalisador, ao passo que é ofertada uma estabilidade térmica e mecânica. Alguns dos materiais que podem ser utilizados são alumina, resinas de troca iônica e zeólitas. No caso da alumina, vários processos industriais, a exemplo da hidrogenação e reforma a vapor, têm se beneficiado dos seus atributos, que incluem uma alta estabilidade térmica, elevada área superficial e de distribuição de poros, além da flexibilidade estrutural. Trata-se de uma estrutura porosa com tamanho de partícula fino e com capacidade para ser moldada em *pellets* e extrudada, visando a aplicação em sistemas de fluxo contínuo (PASUPULETY *et al.*, 2013; KESSERWAN *et al.*, 2020).

Os métodos reportados pela literatura para síntese de catalisadores incluem impregnação (RABIE *et al.*, 2019; JAMIL *et al.*, 2021), sol-gel (MORADI *et al.*, 2015; KESSERWAN *et al.*, 2020), uso de moinho de bolas (SHAHEEN *et al.*, 2018), hidrotérmico (ZHANG *et al.*, 2021) e co-precipitação (DUANGDEE *et al.*, 2022). Ademais, o método de preparação de catalisadores pode afetar fortemente a sua morfologia, cristalinidade, uniformidade de tamanho de partículas e atividade catalítica (HU *et al.*, 2018). Dentre os métodos de síntese de catalisadores, o método hidrotérmico vem sendo amplamente utilizado para a síntese de óxidos metálicos (YANG *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2021; ZHOU *et al.*, 2022), tendo em vista que o sistema selado (consiste em frasco de teflon com tampa que é confinado em uma autoclave metálica) é simples, alcança elevadas pressões e permite que o solvente se mantenha em estado líquido sob temperaturas superiores ao seu ponto de ebulição, promovendo uma maior solubilidade dos precursores (FENG; XU, 2001; CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR,

2004), conduzindo assim, a uma boa distribuição dos elementos na superfície do catalisador e, conseqüentemente, melhorando propriedades como acidez ou basicidade, que podem impactar positivamente na sua atividade (YANG *et al.*, 2019).

2.2.1 Óxidos metálicos

Os óxidos metálicos representam uma das categorias mais importantes e utilizadas como catalisadores heterogêneos, em função de suas propriedades ácido-base e redox (GAWANDE; PANDEY; JAYARAM, 2012). Além disso, esses óxidos são insolúveis em metanol e possuem baixa toxicidade (CHANGMAI *et al.*, 2020). Dentre esses, o óxido de cálcio (CaO) é o mais estudado por sua alta atividade, baixo preço e por ser não tóxico (DEGFIE; MAMO; MEKONNEN, 2019). No entanto, existe uma desvantagem do CaO que está relacionada à lixiviação da espécie ativa para o meio reacional, que compromete a sua capacidade de reutilização (CATARINO *et al.*, 2017). Para superar essa dificuldade, o CaO pode ser inserido em um suporte que promova melhoria em sua estabilidade (DEHGHANI; HAGHIGHI; VARDAST, 2019; PAVLOVIC *et al.*, 2020), a exemplo do Al_2O_3 , em função de suas propriedades, conforme já mencionado.

Frente aos ganhos que envolvem o aumento da força básica, além das melhorias conferidas às suas propriedades físico-químicas e estruturais, o uso de óxidos mistos surge como uma alternativa atrativa quando comparados aos óxidos metálicos simples (CHANG *et al.*, 2014; BRAUN *et al.*, 2021). Diante de suas propriedades e desempenho catalítico como óxidos simples, há expectativas de que a combinação entre CaO e SrO gere resultados promissores na produção de biodiesel (ROSCHAT *et al.*, 2018).

Roschat *et al.* (2018) avaliaram a atividade do SrO na etanolise e obtiveram 98,2% de conversão em ésteres utilizando 5% de massa de catalisador, razão molar etanol/óleo de 12:1 e temperatura de reação de 80 °C. Porém, esse resultado só foi alcançado após 3h de reação, enquanto o tempo adotado comercialmente para a produção de biodiesel via catálise homogênea é de 1h. Além disso, o catalisador precisou ser lavado com etanol e hexano antes do reuso para obtenção de atividade significativa por 5 ciclos, sendo a perda de atividade subsequente atribuída à reação com água e CO_2 formando as espécies $Sr(OH)_2$ e $SrCO_3$, além da deposição de produtos da reação sob os sítios ativos do catalisador.

Diferentemente da literatura apontada acima em que se utilizou os óxidos simples, Zhang *et al.* (2021) apontam que o óxido trimetálico composto por SrO-CaO- Al_2O_3 tem

obtido um desempenho promissor na produção de biodiesel via transesterificação, superando até mesmo a baixa estabilidade atribuída ao CaO. Nesse trabalho, foi observado também que enquanto no catalisador 0,4-SrO-CaO-Al₂O₃ houve a lixiviação de 0,31% do cálcio para o glicerol, no caso do CaO-Al₂O₃ esse valor chega a 1,36% e, para o CaO, descobriu-se que o carreamento é de 4,60% da espécie ativa.

2.3 PELETIZAÇÃO

Frente as atuais necessidades industriais dos reatores de leito fixo, como a obtenção de um leito poroso que reduza a queda de pressão e, conseqüentemente, torne o sistema mais fluido, o uso de catalisadores no formato de *pellets* também engloba outras vantagens, tais como: facilidade no manuseio e para realização da manutenção do reator, além de eliminar a possibilidade de inalação do pó (WORANUCH *et al.*, 2022).

A preparação do *pellet* requer atenção com algumas condições de formulação, que devem ser ajustadas para otimizar as propriedades mecânicas, físicas e químicas dos catalisadores moldados resultantes. Uma dessas condições é o uso de uma substância ligante, aglutinante ou plastificante, que pode conferir diferentes propriedades à pasta de catalisador ou ao *pellet*, a exemplo de modificações na viscosidade da pasta a fim de facilitar o processamento, ou ainda, na resistência mecânica do *pellet* após os tratamentos térmicos (SRIPINUN *et al.*, 2021). Um dos exemplos é a moldabilidade e plasticidade que pode ser melhorada pela adição de água às pastas de extrusão. Um outro ponto a ser observado é que uma viscosidade muito baixa pode formar extrudados mecanicamente instáveis, enquanto o oposto bloqueia um extrusor. De modo geral, a adição de componentes como argilas e amido melhoram comportamento reológico. Já os aglutinantes, como por exemplo, bentonita, terra branqueadora, atapulgita e sepiolita, conferem uma estabilidade mecânica, enquanto os agentes peptizantes (ácido nítrico, por exemplo) atuam na desaglomeração de partículas sólidas na extrusora. Ademais, existe a possibilidade do uso de outros agentes para aumento também da porosidade do *pellet* (MÄKI-ARVELA *et al.*, 2022). Alguns dos componentes que conferem tais propriedades são a hidroxietilcelulose (HEC), metilcelulose (JINDAPON *et al.*, 2016), hidrotalcita (SRIPINUN *et al.*, 2021), estearato de magnésio (SCHAFFNER *et al.*, 2021), alumina ativada, diatoma e caulim (WORANUCH *et al.*, 2022).

Em comparação a outros métodos de preparação, a extrusão possibilita a obtenção de uma variedade de formatos de extrudados, com alto rendimento de material a custos

relativamente baixos (MÄKI-ARVELA *et al.*, 2022). Além disso, o desempenho de um catalisador em formato de *pellet* depende: (i) das dimensões do *pellet*; (ii) da distribuição, conexão e tamanho dos poros; (iii) das propriedades difusoras das moléculas que sofrem a reação; (iv) da taxa da reação catalítica e, (v) das condições de contorno na superfície do *pellet*, tais como temperatura, concentração de reagentes e campo de velocidade de agitação (SOSNA; KORUP; HORN, 2020). Contudo, os conhecimentos mais específicos de técnicas de extrusão, principalmente, são acumulados pela indústria e estão pouco documentados na literatura científica (BINGRE; LOUIS; NGUYEN; 2018).

Park *et al.* (2008) investigaram o uso de um reator de leito empacotado para a conversão contínua de ácidos graxos livres, relatando que uma alternativa para superar o entrave da perda de catalisador do leito e a queda de pressão, foi a preparação de *peletts*. Entretanto, ocorreu redução da área superficial e distribuição de poros do catalisador, tornando difícil a comparação dos resultados obtidos com os de uma reação em batelada.

2.4 REATOR ROTATIVO DE LEITO EMPACOTADO

Tradicionalmente, a transesterificação era realizada por processos com operação em batelada, na qual adicionava-se o óleo à mistura entre álcool e catalisador, mantinha-se o volume reacional sob agitação, aguardava-se a finalização do tempo necessário para que houvesse uma reação completa e, em seguida, realizava-se o processo de purificação do biodiesel. Todavia, as vantagens que a atual produção de biodiesel em fluxo contínuo inclui, estão ligadas à redução do tempo reacional e dos custos relacionados ao volume do reator, menores investimentos em mão-de-obra, minimização na quantidade de paradas necessárias para a retirada do produto e reinício do processo, bem como, pode conduzir a um produto final com maior qualidade e lucro ampliado (HU *et al.*, 2012; TALEBIAN-KIAKALAEH; AMIN; MAZAHARI, 2013). De tal modo, as investigações têm sido direcionadas ao aprimoramento dos processos contínuos.

Existem diversas tecnologias que são propostas para melhorar a produção em fluxo contínuo de biodiesel na literatura, a exemplo do reator de microcanais (YAMSUB; KAEWCHADA; JAREE, 2014), produção por ultrassom (ADEWALE; DUMONT; NGADI, 2016), reatores rotativos de leito empacotado (CHEN *et al.*, 2010; TALEBIAN-KIAKALAEH; AMIN; MAZAHARI, 2013), dentre outros, porém, as aplicações enfocam o uso de catalisadores homogêneos, ou ainda, lidam com catalisadores

heterogêneo em pó, sendo essa uma limitação para a continuidade da produção, dado que o pó, normalmente, é lixiviado para o meio da reação.

Dentre esses, um dos modelos que tem se destacado é o reator rotativo de leito empacotado (RPB), que é capaz de intensificar a eficiência da micromistura e a transferência de massa pela utilização de grande força centrífuga (TALEBIAN-KIAKALAEH; AMIN; MAZAHARI, 2013). A micromistura (ou ainda, mistura em escala molecular) é o último estágio da mistura turbulenta e consiste na deformação viscoso-convectiva dos elementos do fluido, seguida por difusão molecular e, desempenha um papel importante na indústria, principalmente, quando o tempo da reação química é igual ou menor que o tempo do processo de mistura (YANG *et al.*, 2005).

As aplicações do RPB incluem os processos de destilação, absorção, separação, desaeração, precipitação reativa, adsorção e ozonização (LIN; LIU, 2003; CHEN; SHAO, 2003; YANG *et al.*, 2006).

No que diz respeito aos parâmetros que precisam ser considerados na análise dos resultados obtidos com o uso do RPB, elenca-se: a vazão de reagentes, que tem seu aumento atrelado à redução do tempo entre esses, podendo ocasionar uma redução na eficiência do processo; o controle da temperatura no interior do reator, na qual uma temperatura mais alta pode conduzir à de taxas de reação mais elevadas; velocidade de rotação, em que a taxa de transferência de massa é capaz de ser alcançada sob uma maior velocidade de rotação, mas por outro lado, reduz o tempo de contato entre os reagentes (YU; CHENG; TAN, 2012).

Diante disso, Chen *et al.* (2010) investigaram a produção de ésteres metílicos em fluxo contínuo a partir do óleo de soja, com aplicação do RPB e hidróxido de potássio (KOH) para a catálise homogênea. O melhor resultado (produtividade em ésteres metílicos de ácidos graxos de $0,828 \text{ mol min}^{-1}$) foi obtido à 900 rpm, razão álcool/óleo de 6:1, 60 °C, 0,72 min e com 3% de massa de catalisador.

Lin e Liu (2003) argumentaram que o RPB rotativo supera o problema de entupimento que ocorre no reator de leito empacotado convencional, visto que o líquido é submetido a uma aceleração centrífuga ajustável, à medida que flui através do leito empacotado. Além disso, Ma e Chen (2016) avaliando a absorção de CO₂ em alcanolamina, relataram que a vantagem de se utilizar um RPB quando comparado a uma coluna empacotada, é que a viscosidade do líquido tem menos efeito na transferência de massa, também devido ao efeito gerado pela aceleração centrífuga sob o fluxo do líquido.

Todavia, visando o uso do RPB para a produção de biodiesel via catálise heterogênea, alguns desafios são postos em pauta. Dentre esses, pode-se elencar o contato entre a superfície do catalisador e os fluidos de interesse, a possibilidade de uma mistura prévia das matérias-primas, o tipo e formato do catalisador, além da otimização das condições operacionais.

2.5 IRRADIAÇÃO POR MICRO-ONDAS

A produção de biodiesel ainda apresenta desafios ligados aos custos da conversão do óleo, baixa eficiência de produção, perda de material e longos tempos reacionais, que poderiam ser reduzidos mediante a otimização e aprimoramento do processo produtivo (NOMANBHAY; ONG, 2017; GUPTA; AGARWAL; DALAI, 2020; MIZIK; GYARMATI, 2021). Nesse contexto, a tecnologia de micro-ondas tem despertado interesse como uma ferramenta para síntese e desenvolvimento de processos, devido ao aumento do rendimento de reações químicas, sua boa seletividade e redução no tempo de processamento, que pode minimizar a formação de produtos secundários, permitindo a economia de energia e intensificação do processo sob a ação de efeitos térmicos e não térmicos das micro-ondas, que são incididas de forma direta homogênea sob a matriz (NOMANBHAY; ONG, 2017; SIVARAMAKRISHNAN; INCHAROENSAKDI, 2018).

Em linhas gerais, é possível explicar o funcionamento da tecnologia de micro-ondas para sistemas líquidos da seguinte forma: as moléculas que têm um momento de dipolo (os álcoois, por exemplo) podem girar na presença de um campo elétrico rapidamente alternado de radiação de micro-ondas. De maneira semelhante, íons são submetidos a movimentos translacionais rápidos e, como resultado de ambos os movimentos ocorre um “atrito interno”, resultando em aquecimento do meio, que é diferente do aquecimento convencional baseado em condução, tornando o aquecimento por MW também interessante do ponto de vista de intensificação de processos, pelo fato de não haver limitação por fatores como a superfície específica de transferência de calor ou o coeficiente de transferência de calor (STEFANIDIS *et al*, 2014).

Os fornos domésticos de micro-ondas são aprovados para operar na frequência de 2,45 GHz, enquanto as aplicações industriais localizam-se entre 0,915 GHz e 2,45 GHz. Todavia, as MW são ondas eletromagnéticas com uma faixa de frequência que varia de 0,3 e 300 GHz, possuindo comprimentos de onda entre 0,01 m a 1 m (NOMANBHAY; ONG, 2017). As aplicações dessa tecnologia como etapa de pré-aquecimento já estão

presentes nos processos industriais dos setores de borracha e plástico, alimentício, farmacêutico, cerâmico, papel e madeira e têxtil (STEFANIDIS *et al.*, 2014).

Na produção de biodiesel, a literatura aponta que a irradiação por micro-ondas tem ganhado destaque pela sua eficiência em relação ao processo de aquecimento convencional, dado que o aquecimento por micro-ondas utiliza a capacidade de certos materiais (sólidos ou líquidos, especialmente), de transformar energia eletromagnética em energia térmica. Enquanto os componentes do campo elétrico são responsáveis pelo aquecimento dielétrico de micro-ondas, o campo magnético atua no aquecimento por perda magnética (NOMANBHAY; ONG, 2017). Em função disso, diversos pesquisadores têm se debruçado sobre investigações que possam viabilizar o uso dessa tecnologia no ramo de biocombustíveis (CARLUCCI, 2022) e, com isso, a literatura aponta que o etanol possui uma maior capacidade de absorção da radiação micro-ondas quando comparado ao metanol, o que resulta em uma cinética reacional mais favorável para o etanol, tendo em vista que suas moléculas se reorientarão mais rapidamente quando expostas à essa radiação. Tal fato pode ser explicado pela tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$) dos solventes, que pode ser entendida como sua capacidade de converter energia de micro-ondas em calor, na qual os solventes empregados para reações químicas assistidas por MW são classificados entre alta ($\tan \delta > 0,5$), média ($0,1 < \tan \delta < 0,5$) e baixa absorção de micro-ondas ($\tan \delta < 0,1$). Nesse caso, o metanol e o etanol possuem a $\tan \delta$ de 0,659 e 0,941, respectivamente (GABRIEL *et al.*, 1998; YUAN; YANG; ZHU, 2009; GAWAND *et al.*, 2014). Todavia, investigações já apontaram que, a depender das condições aplicadas, essa vantagem do etanol em relação ao metanol não é pronunciada, podendo-se obter um melhor desempenho do metanol para a transesterificação quando submetidos irradiação por micro-ondas (YUAN; YANG; ZHU, 2009).

Hsiao, Lin e Chang (2011) aplicaram o CaO com auxílio da técnica de MW na transesterificação do óleo de soja, alcançando 96,6% de taxa de conversão em uma razão molar metanol/óleo de 7:1, massa de catalisador de 3%, a 65 °C durante 60 min. A literatura revela que o grau de conversão alcançado chega a ser duas vezes maior se a mistura de reação for irradiada com micro-ondas (BANKOVIĆ–ILIĆ *et al.*, 2017).

Lawan *et al.* (2020) utilizaram o CaO/zeólita em um reator de micro-ondas e apontaram como resultado uma redução no tempo de reação e menor gasto energético do processo para se alcançar 90,89% de biodiesel proveniente de banha residual, aplicando as seguintes condições: potência de micro-ondas de 595 W, massa de catalisador de 8% (m/V), razão metanol/óleo de 30:1 em 1,25 h.

Koberg, Abu-Much e Gedanken (2011) investigaram a produção de biodiesel sob a irradiação de micro-ondas (900 W) utilizando o SrO e identificaram que além de ser um método rápido (40s) e com alto rendimento (99%), a combinação entre ambos facilitou a separação entre o catalisador e os produtos obtidos.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a síntese e caracterização de catalisador básico (SrO-CaO-Al₂O₃) para aplicação em processo heterogêneo de produção de biodiesel, em composição capaz de operar em condições brandas de temperatura e tempos curtos, bem como, aplicá-lo em um sistema para a produção contínua de biodiesel.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Adequar as condições de síntese do catalisador SrOCaOAl₂O₃ e verificar a sua viabilidade para a produção de biodiesel por reações de transesterificação etílica e metílica;
- Realizar ensaios com o catalisador obtido para avaliar sua atividade e estabilidade na reação de transesterificação;
- Desenvolver *pellets* com características mecânica e química estáveis, visando reduzir a lixiviação das espécies ativas, e
- Verificar a viabilidade do emprego do catalisador desenvolvido em um sistema composto por equipamento de radiação micro-ondas caseiro e reator rotativo, visando o aumento do rendimento e redução do tempo para obtenção do biodiesel.

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DO CATALISADOR

Os óxidos metálicos à base de $\text{SrOCaOAl}_2\text{O}_3$ foram sintetizados pelo método hidrotérmico, conforme metodologia proposta por Zhang *et al.* (2021), com modificações. Inicialmente, realizou-se uma mistura dos nitratos (precursores metálicos) com ureia, em 35 mL de água deionizada. Para a síntese, utilizou-se os seguintes reagentes: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Synth, $\geq 99\%$), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, $\geq 99\%$), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$) e $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Synth, $\geq 99\%$). A razão em massa de CaO para o suporte (calculada a partir dos precursores) foi de 1:1 e a razão molar de NO_3^- para $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ de 1:1,5. A mistura obtida foi agitada durante 30 min, depois transferida para um frasco de teflon, que foi fechado e inserido em uma autoclave de aço, sendo esse sistema submetido à 120 °C durante 14h. Após resfriada em temperatura ambiente, a mistura foi seca a 105 °C por 2h. Finalmente, a amostra seca foi calcinada em uma mufla à 850°C por 4h (com rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1}) para obtenção do catalisador. Este foi denominado $x\text{-SrO-CaO-Al}_2\text{O}_3$, onde x representa a razão mássica teórica SrO/CaO, que variou de 0 a 0,8. O sistema selado utilizado para síntese, bem como o aspecto visual do catalisador obtido, consta apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Aspectos do sistema de síntese e aparência do catalisador: a) frasco de teflon e autoclave; b) catalisador na etapa prévia à remoção de umidade; c) catalisador calcinado.



Fonte: Autoria própria (2023).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

Após a síntese, procedeu-se com as caracterizações dos óxidos metálicos pelas análises de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios-X por energia dispersiva, fluorescência de raios-X e termogravimetria.

As medidas por difração de raios-X (DRX) foram empregadas para identificar os planos e fase cristalina do catalisador sob a radiação Cu-K α ($\lambda = 0,15$ nm) na faixa de 2θ de $10-90^\circ$ com tamanho de passo de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de 4° min^{-1} . Nessa análise, utilizou-se o difratômetro de modelo Bruker D8 Advance ECO. Para a interpretação dos resultados, comparou-se os difratogramas de DRX obtidos com os padrões difratométricos de fases individuais do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), disponibilizados pela Base de Estruturas Cristalinas (BdEC).

A morfologia dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em que se buscou identificar a homogeneidade e distribuição das partículas. Para isso, utilizou-se o equipamento MEV-FEG (*Field Emission Gun*) de modelo FEI Magellan 400 L que possui alta resolução com escala subnanométrica e a amostra foi previamente metalizada com uma fina camada de ouro. Já a distribuição e mapeamento da composição química foi realizada em quintuplicata no equipamento MEV de modelo Philips XL-30 FEG, que possui um moderno sistema de EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) da marca Bruker, sendo o resultado semiquantitativo expresso como uma média entre esses.

A caracterização da composição química dos óxidos mistos foi realizada pela técnica de Fluorescência de raios-X por Energia Dispersiva (FRX) que, no geral, consiste em um processo de três etapas: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios-X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios-X (SANTOS *et al.*, 2013). Para isso, utilizou-se o equipamento Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, modelo Ray Ny EDX-720, da Shimadzu.

Com a análise fisissorção de N₂ foi possível obter a área específica dos catalisadores avaliados, utilizando o modelo de formação de uma monocamada de moléculas de nitrogênio adsorvidos na superfície do material, tal qual é descrito por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.). Além disso, também foram determinados o volume e a distribuição do tamanho dos poros pelo método proposto por Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H.). Para isso, uma massa aproximada de 200 mg de cada catalisador foi submetida à um pré-tratamento de 300°C por 6 h, a fim de eliminar água e gases fisicamente

adsorvidos. Esse procedimento foi realizado em um equipamento modelo Micrometrics ASAP 2420.

Finalmente, a análise termogravimétrica (TG) permite identificar os processos de decomposição, oxidação ou volatilização, além de outras propriedades importantes, que são interpretadas pela sua natureza endotérmica ou exotérmica e pela variação de massa da amostra (WEI; WANG, 2021). Para obtenção da curva de TG, uma pequena massa de catalisador foi pesada e aquecida de 25 °C a 900 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de N₂ com fluxo de 100 mL min⁻¹, no equipamento Simultaneous DTA-TG Apparatus, modelo ATG-DTG 60H, da Shimadzu. Os dados obtidos foram tratados matematicamente com diferencial por tempo para obtenção da curva DTG correspondente.

Cabe lembrar, que as caracterizações mencionadas (com exceção de DRX e TG) foram realizadas para os catalisadores que se destacaram em termos de atividade catalítica e estabilidade.

4.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM REGIME DE BATELADA

As reações de transesterificação entre acetato de metila e etanol, bem como, entre acetato de etila e metanol, foram realizadas para mensurar a atividade e a estabilidade catalítica dos óxidos sintetizados. Conduziu-se os testes sob operação em batelada, empregando um sistema composto por 6 *vials* de vidro com tampa rosqueável, adequados para reações sob aquecimento, tal qual está apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Sistema reacional em batelada com capacidade para acoplamento de 6 reatores independentes entre si.



Fonte: Autoria própria (2022).

Conforme visualiza-se na Figura 2, os reatores permaneceram dispostos de maneira equidistantes, acoplados sob uma base de teflon (politetrafluoretileno - PTFE) e fixados por uma tampa metálica parafusada que auxilia na estabilidade do sistema, já que esse encontra-se submetido à agitação magnética. Para controle da temperatura do processo, manteve-se os reatores imersos em água no interior de um recipiente de vidro encamisado, com aquecimento controlado por um banho ultratermostático (Quimis).

Realizou-se os ensaios iniciais para ambos os acetatos empregando-se 7,5% de massa de catalisador (m/m), 2,5mL de volume reacional, razão molar de álcool/éster igual a 15:1, durante 1 h, a 65 °C, sob agitação constante. Após cada experimento, a reação foi cessada pela imersão do reator em um banho de gelo e o catalisador foi removido do meio reacional por duas etapas de centrifugação (Ultracentrífuga Eppendorf, modelo 5804) de 5 min: a 5000 e 9000 rpm, respectivamente, sendo a fase líquida coletada para posterior análise. Mantendo-se as demais condições mencionadas acima, também foi realizado um teste a 70 °C para a transesterificação etílica, buscando-se a maximização da conversão em éster.

A conversão dos produtos obtidos na reação de transesterificação foi monitorada pela técnica de cromatografia em fase gasosa com detecção por ionização de chama (GC-FID Shimadzu, modelo GC-2010AF), equipado com injetor tipo *split/splitless*, na qual

utilizou-se uma coluna capilar de sílica fundida Rtx[®]-1 (30 m x 0.32 mm x 3 µm). Para isso, empregou-se hélio como gás de arraste sob fluxo total de 115 mL min⁻¹ e 2,18 mL min⁻¹ na coluna, velocidade linear de 40 cm s⁻¹, taxa de split 150 e volume de injeção 1 µL. A análise ocorreu ao longo de 10 min, mantendo-se as seguintes condições programadas: forno (65 °C), injetor (150 °C) e detector (170 °C).

Realizou-se, em seguida, o estudo cinético para avaliação da atividade catalítica ao longo do tempo. Nesse caso, os ensaios foram conduzidos entre 5 e 180 min, mantendo-se as demais condições mencionadas anteriormente.

Com os resultados obtidos nos ensaios anteriores, efetuou-se testes de reuso dos catalisadores (6 ciclos reacionais) visando-se avaliar a atividade e estabilidade dos óxidos mistos. Para isso, após cada reação os catalisadores foram secos nos próprios *vials* à 100 °C durante 30 min e, em seguida, submetidos a um novo ciclo reacional.

A fim de investigar a eventual contribuição homogênea, para a metanólise o catalisador foi removido do meio reacional por centrifugação e filtração após 3 min de reação e, para a etanólise, esse processo foi realizado após 15 min. Posteriormente à filtração, as conversões foram analisadas por GC-FID e, as respectivas soluções isentas de catalisador foram submetidas às mesmas condições reacionais, coletando-se alíquotas em 30, 60, 120 e 180 min para a metanólise e, em 30, 60, 90 e 120 min para a etanólise. Em seguida, a conversão nas alíquotas obtidas foi analisada. Simultaneamente a esse processo, efetuou-se um estudo cinético seguindo as mesmas condições reacionais.

Diante dos dados coletados até a respectiva etapa, fez-se um apanhado sobre a influência da razão de Sr no óxido misto em ambas as reações de transesterificação.

4.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA NA TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÓLEO VEGETAL

A avaliação catalítica com óleo vegetal (soja) foi realizada em batelada, conforme as condições dos ensaios efetuados para a transesterificação com a molécula-modelo. Para isso, misturou-se e homogeneizou-se o catalisador junto ao álcool (metanol ou etanol) no *vial* e, em seguida, acrescentou-se o óleo. Alíquotas foram obtidas em 30, 60, e 120 min e, após os respectivos tempos reacionais, separou-se o catalisador por centrifugação.

A purificação do produto foi obtida pela centrifugação da fase líquida e lavagem com água quente, a 50 °C, seguida por outra centrifugação à 9000 rpm por 5 min, conforme o procedimento que já vinha sendo realizado com os acetatos para a produção

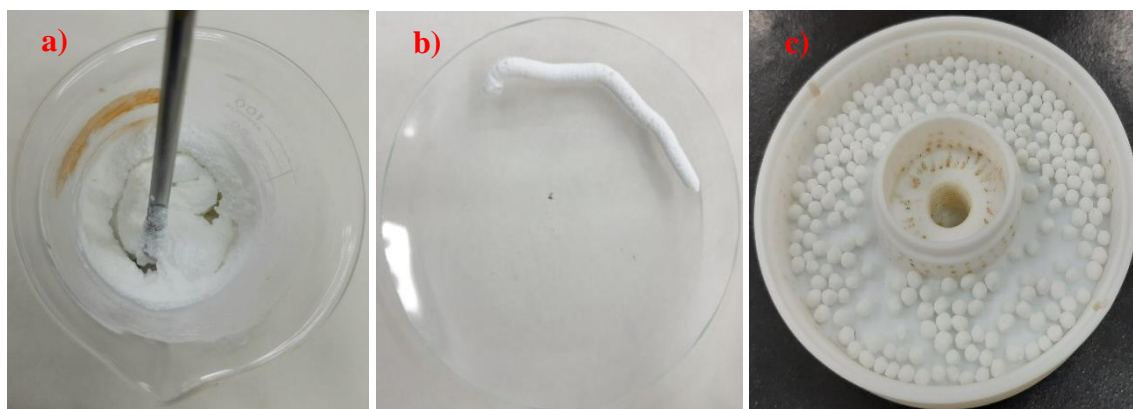
dos ésteres. Após a separação do biodiesel (fase leve) dos subprodutos, esse foi mantido em estufa a ~ 80 °C por 1 h para eliminar o álcool residual.

Para acompanhamento da conversão dos ésteres totais, seguiu-se com a análise por GC-FID equipado com coluna capilar Rtx®-Wax (30 m x 0,32 mm x 0,25 μm), conforme a norma padrão europeia EN14103. A injeção foi realizada no modo *split*, que operava com taxa de 50:1 e velocidade linear de 45 cm s^{-1} , inserindo-se 1 μL de amostra. No equipamento, o hélio atuou como gás de arraste, com fluxo na coluna de 2,18 mL min^{-1} . A análise ocorreu ao longo de 25 min com o forno operando em condições isotérmicas, mantendo-se as seguintes condições programadas: forno (210 °C), injetor (250 °C) e detector (250 °C). Previamente à injeção, a amostra foi preparada seguindo os requisitos estabelecidos pela norma de análise adotada, na qual se misturou 50 mg de produto purificado a 1 mL de solução heptadecanoato de metila com concentração de 10 mg mL^{-1} , que fora preparada empregando-se heptano como solvente.

4.5 OBTENÇÃO DOS *PELLETS*

Para a preparação de catalisadores moldados em formato de *pellet* fez-se necessário o uso de um agente aglomerante/ligante inerte que lhe conferisse boa resistência mecânica para a aplicação no processo de transesterificação. Conforme apresentado na Figura 3, o processo foi dividido em três etapas: a) a primeira etapa consistiu na mistura do catalisador previamente calcinado, junto ao agente aglomerante e água, em proporções adequadas à formação de uma pasta úmida; b) na segunda etapa, com o auxílio de uma extrusora manual dotada de espremedor rotativo (16,5 x 11,5 x 2,2 cm), obteve-se uma mistura mais homogênea e formação de um extrudado cilíndrico, que foi subdividido com o auxílio de uma espátula, a fim de se moldar os *pellets* em formato esférico e, c) na terceira etapa, efetuou-se os tratamentos térmicos que visaram a remoção da umidade do *pellet*.

Figura 3 - Esquema geral do processo adotado para a peletização: a) mistura entre reagentes e solvente; b) pasta extrudada em formato cilíndrico; c) *pellets* no leito do reator.



Fonte: Autoria própria (2023).

Para obtenção dos *pellets* com as características almejadas, ligantes utilizados na literatura para a peletização foram combinados sob diferentes tratamentos térmicos, culminando nas seguintes propostas:

- a) a mistura entre polietilenoglicol (PEG) (Synth) e o catalisador nas proporções 1:2, com posterior calcinação a 400 °C durante 4 h (denominado por PEG+Cat+Calc.400°C);
- b) a mistura entre bentonita (Sigma Aldrich) e PEG nas proporções 1:1, seguido de recobrimento da esfera formada por catalisador em pó (denominado por BT+PEG+Cat-rec+nãocalc);
- c) o recobrimento da esfera de bentonita pelo catalisador em pó, com posterior calcinação a 200 °C por 2 h (denominado por BT+Cat+Calc.200°C);
- d) a mistura entre bentonita e catalisador em pó, na proporção de 1:1, com posterior calcinação a 200 °C por 2 h (denominado por BT+Cat-mist+Calc.200°C);
- e) a mistura entre PEG e catalisador, na proporção 1:2, sem posterior calcinação (denominada por PEG+Cat-nãocalc-int);
- f) a mistura entre PEG e catalisador, na proporção 1:2, sem posterior calcinação, fragmentada em menores partículas (denominada PEG+Cat-nãocalc-frag), e
- g) a mistura entre o catalisador, ácido cítrico (Synth) e PEG, nas proporções 2:1:1, seguido de calcinação a 850 °C por 4h (denominada por PEG+AC+Cat-calc).

Cabe ressaltar, que em todas as misturas descritas anteriormente, a água foi utilizada como solvente e realizou-se aquecimento inicial de ~150 °C para melhor dissolução dos reagentes. Além disso, os *pellets* passaram por secagem na estufa à ~75

°C, durante 12h para eliminação da umidade e, quando realizada a calcinação, utilizou-se 10 °C min⁻¹ como razão de aquecimento. No que se refere a proporção entre os reagentes, a base de cálculo se refere ao peso da massa seca entre esses.

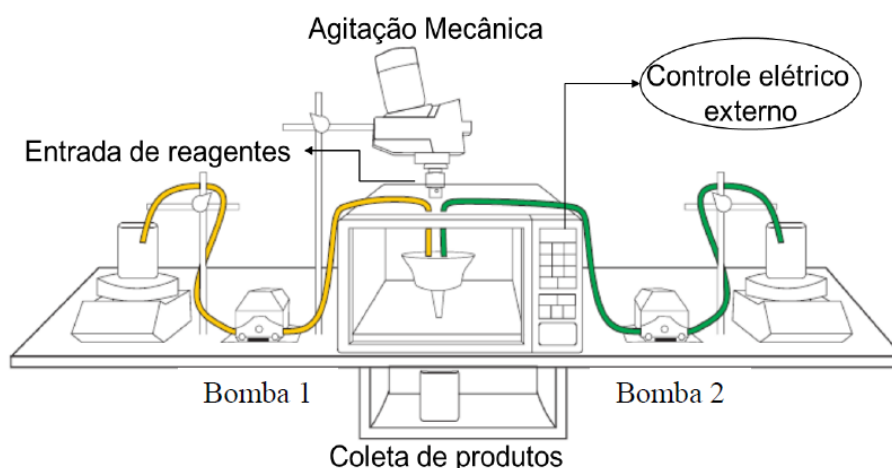
4.6 AVALIAÇÃO DOS *PELLETS* SOB SISTEMA EM BATELADA

Os ensaios em batelada com os *pellets* foram realizados para averiguar, especialmente, a sua atividade catalítica no processo de transesterificação. Para isso, utilizou-se a mistura entre acetato de etila e metanol, durante 15 min, mantendo-se condições semelhantes ao que fora aplicado nos ensaios realizados com o catalisador em pó, sendo elas: 2,5mL de volume reacional, razão molar de álcool/éster igual a 15:1, 65 °C, 7,5% de massa de *pellet* em relação à massa de solução, sob agitação constante. Baseado no desempenho catalítico em batelada, selecionou-se o melhor resultado e procedeu-se com a avaliação da resistência mecânica nos ensaios contínuos para as reações modelo.

4.7 ENSAIOS NO SISTEMA COMPOSTO POR MICRO-ONDAS EQUIPADO COM REATOR ROTATIVO DE LEITO FIXO (RPB)

Os testes de transesterificação em fluxo contínuo foram executados no sistema elaborado por Gonçalves (2017), que é composto por um forno de micro-ondas caseiro (Panasonic, modelo NN-ST654WRU) de potência máxima de 900 W, que está disposto sob uma base de madeira com elevação, possuindo na sua parte inferior uma abertura que permite a coleta dos produtos, conforme apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Esquema do sistema contínuo composto por RPB + micro-ondas.

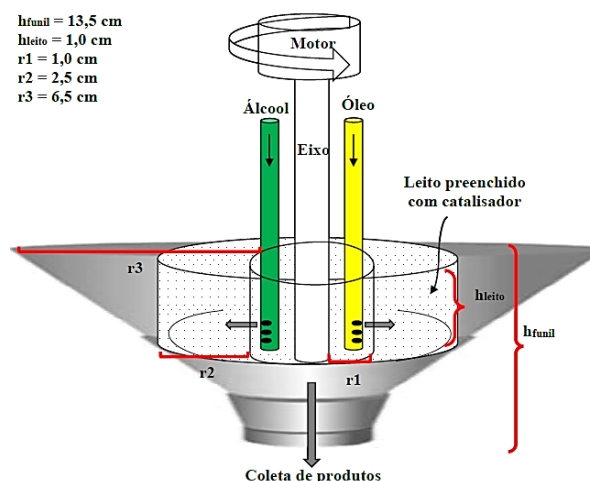


Fonte: Gonçalves (2017).

Analisando a Figura 4, observa-se que no interior do forno de micro-ondas, encontra-se o RPB inserido em um funil (polipropileno). Ao passo que a mistura entre produtos e reagentes não convertidos é expulsa do leito do RPB por meio de pequenos orifícios, com o auxílio da força centrífuga do processo a fase líquida se choca com a parede do funil, segue em fluxo descendente e, é coletada para posterior análise. Na parte superior há aberturas adequadas para a entrada dos reagentes e do eixo do rotor. O controle de voltagem do micro-ondas foi realizado externamente por um transformador variador de tensão e voltagem para ajuste da potência enviada ao magnetron, enquanto a rotação foi controlada por um agitador mecânico (IKA, RW 20 digital).

Conforme demonstrado na Figura 5, o RPB tem formato cilíndrico e é construído em politetrafluoretileno (PTFE) (material transparente às micro-ondas), nas seguintes dimensões: raio interno (r_1) de 1,0 cm, raio externo (r_2) de 2,5 cm e altura interna (h) de 1,0 cm.

Figura 5 - Esquematização do reator rotativo de leito fixo com suas reais dimensões.



Fonte: Gonçalves (2017).

Para os ensaios em fluxo contínuo, os reagentes foram introduzidos (sob a temperatura de interesse) por dois injetores (tubos em teflon), na qual o fluxo foi controlado por bombas peristálticas ENGCO de média vazão (modelo EG1.3). No interior do leito, a mistura ocorreu por intermédio da aceleração centrífuga.

Inicialmente, a resistência mecânica foi avaliada pelas reações modelo nas reações de transesterificação etílica e metílica. Contudo, a análise da conversão também foi acompanhada. Nesses ensaios, variou-se as vazões de reagentes (20 e 40 mL min^{-1}) e rotação (400 e 600 rpm). As temperaturas de entrada dos reagentes foram padronizadas a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ para a etanólise e $65 \text{ }^\circ\text{C}$ para a metanólise, assim como, as razões entre álcool/éster que foram fixadas em $15:1$. Ademais, manteve-se a máxima potência do forno (900 W) e, empregou-se $13,8 \text{ g}$ de *pellets* e $27,8 \text{ g}$ de esferas de alumina para preenchimento do leito do reator, correspondendo assim, a 33% em massa de *pellet*.

Já para as reações com óleo vegetal, operou-se o sistema com a vazão de 40 mL min^{-1} , sob ambas as rotações, seguindo a mesma razão álcool/óleo, bem como, uma sequência semelhante nas temperaturas descritas no ensaio contínuo do RPB + microondas para a reação modelo. Para este caso, a massa de *pellet* adotada foi de $34,5 \text{ g}$ que, por sua vez, conseguiu preencher o leito do reator, não sendo necessário, portanto, o uso da alumina. Ressalta-se que, as esferas de alumina não contribuem como superfície ativa para a reação, sendo utilizadas a fim de manter o preenchimento do leito.

Em ambas as situações, realizou-se a coleta de produtos após 2 min da entrada inicial dos reagentes. O banho de gelo foi empregue para cessar a reação após a coleta e,

deu-se sequência à purificação do biodiesel, conforme a metodologia abordada nas etapas anteriores.

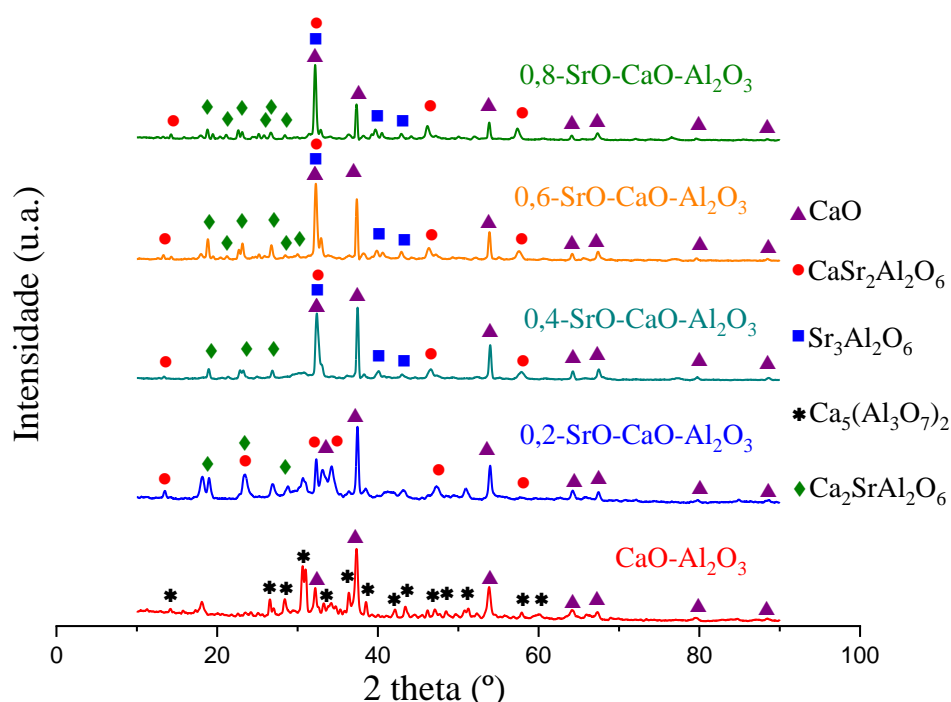
O acompanhamento da conversão em ésteres nas reações foi efetuado por GC-FID, seguindo as mesmas diretrizes aplicadas nos ensaios executados até essa etapa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por intermédio de diferentes técnicas para a compreensão de suas propriedades físico-químicas e morfológicas, assim como para elucidar seu comportamento e dar embasamento à discussão dos resultados. Portanto, a seguir, estão dispostos os resultados e discussão dos dados obtidos, na qual, inicialmente apresenta-se as fases formadas nos respectivos catalisadores, conforme disposto na Figura 6, na qual estruturas cristalográficas dos catalisadores avaliados nesse estudo foram observadas por meio de difratometria de raios-X.

Figura 6 - Difratogramas de raios-X dos catalisadores sintetizados.



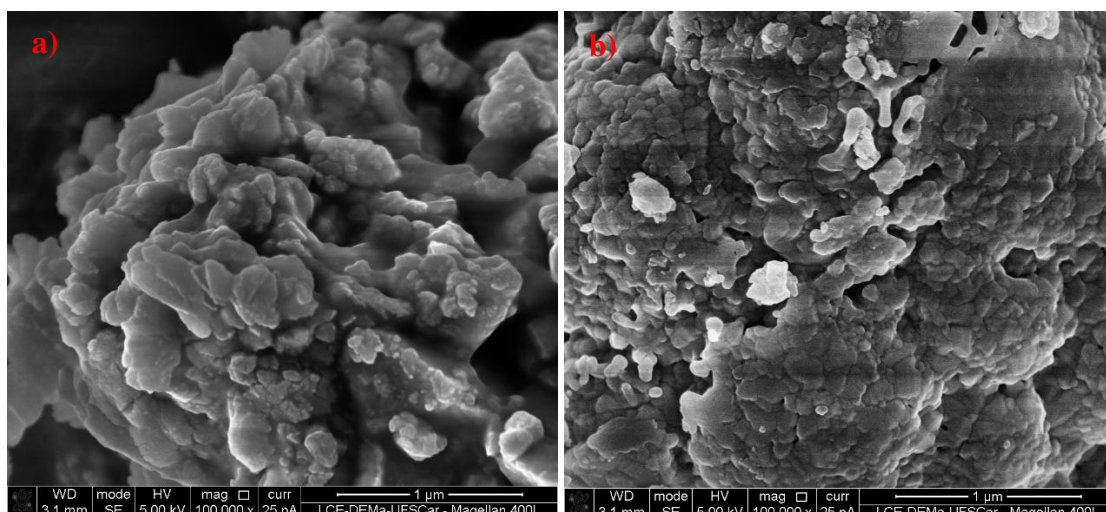
Fonte: Autoria própria (2023).

Como pode ser visualizado na Figura 6, para o CaOAl_2O_3 , os picos de difração mais significativos (2θ) foram observados em $32,2^\circ$; $37,3^\circ$; $53,8^\circ$; $64,3^\circ$; $67,3^\circ$; $79,7^\circ$ e $88,4^\circ$, que mostra o padrão típico de CaO (PDF Number: 77-2010). Os demais picos demonstram o padrão típico de $\text{Ca}_5(\text{Al}_3\text{O}_7)_2$ (PDF Number: 70-801), que já foi relatada como uma fase instável, na medida em que os íons Ca^{2+} podem ser difundidos através da camada de suporte para reagir com Al_2O_3 e formar a fase $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (ZHANG *et al.*,

2021). De tal modo, observa-se o óxido de cálcio suportado e interagindo com a alumina, sob duas fases, especialmente. Para o catalisador 0,2-SrO-CaO-Al₂O₃, a presença do estrôncio é evidenciada pelo surgimento dos picos de difração observados em 19,0° equivalente a Ca₂SrAl₂O₆ (PDF Number: 30-278), 13,4°; 23,4°; 47,2°; 57,7°, referentes a CaSr₂Al₂O₆ (PDF Number: 52-249) e 43,2° para Sr₃Al₂O₆ (PDF Number: 24-1187). Com o aumento da razão de estrôncio no catalisador, a partir da composição 0,4-SrO-CaO-Al₂O₃, nota-se dos picos padrões menos intensos correspondentes às fases de interações do óxido de cálcio com a alumina, passando a prevalecer os picos 18,9°; 22,8° e 26,8° da fase Ca₂SrAl₂O₆ (PDF Number: 30-278) e surgimento dos picos em 39,7° e 41,5° relativos à fase Sr₃Al₂O₆ (PDF Number: 24-1187), em que a presença dessa última, parece ser menos expressiva. Além disso, o principal pico que corresponde às contribuições multifásicas entre o CaSr₂Al₂O₆ (PDF Number: 52-249) e Sr₃Al₂O₆ (PDF Number: 24-1187), intensifica-se em 32,2°. Sendo assim, comprova-se que existe uma interação entre cálcio, estrôncio e alumina, denotada por fases com picos mais intensos e bem definidos, sugerindo uma maior cristalinidade do material. Além disso, com o aumento da razão de estrôncio no catalisador (de 0,2 até 0,8), observa-se que há redução na intensidade do pico em 37,3°, que correspondia à fase em que houve maior razão do catalisador com ausência de estrôncio (CaO-Al₂O₃). Comportamentos semelhantes foram observados por Zhang *et al.* (2021), onde os autores ressaltam que devido às diferentes condições empregadas na preparação de CaO e Al₂O₃, por exemplo, diferentes estruturas podem ser formadas.

Cabe ressaltar que, conforme descrito na etapa metodológica, as caracterizações foram enfatizadas para os catalisadores que apresentaram melhor atividade e estabilidade catalítica. Tais resultados serão abordados a partir do próximo tópico, onde discutimos as reações de transesterificação. Diante disso, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para a identificação e determinação de possíveis variações nas características morfológicas dos óxidos 0,6-SrO-CaO-Al₂O₃ e 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃, conforme ilustrado na Figura 7 (a e b).

Figura 7 - Micrografias MEV para os catalisadores a) 0,6-SrO-CaO-Al₂O₃ e b) 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃.

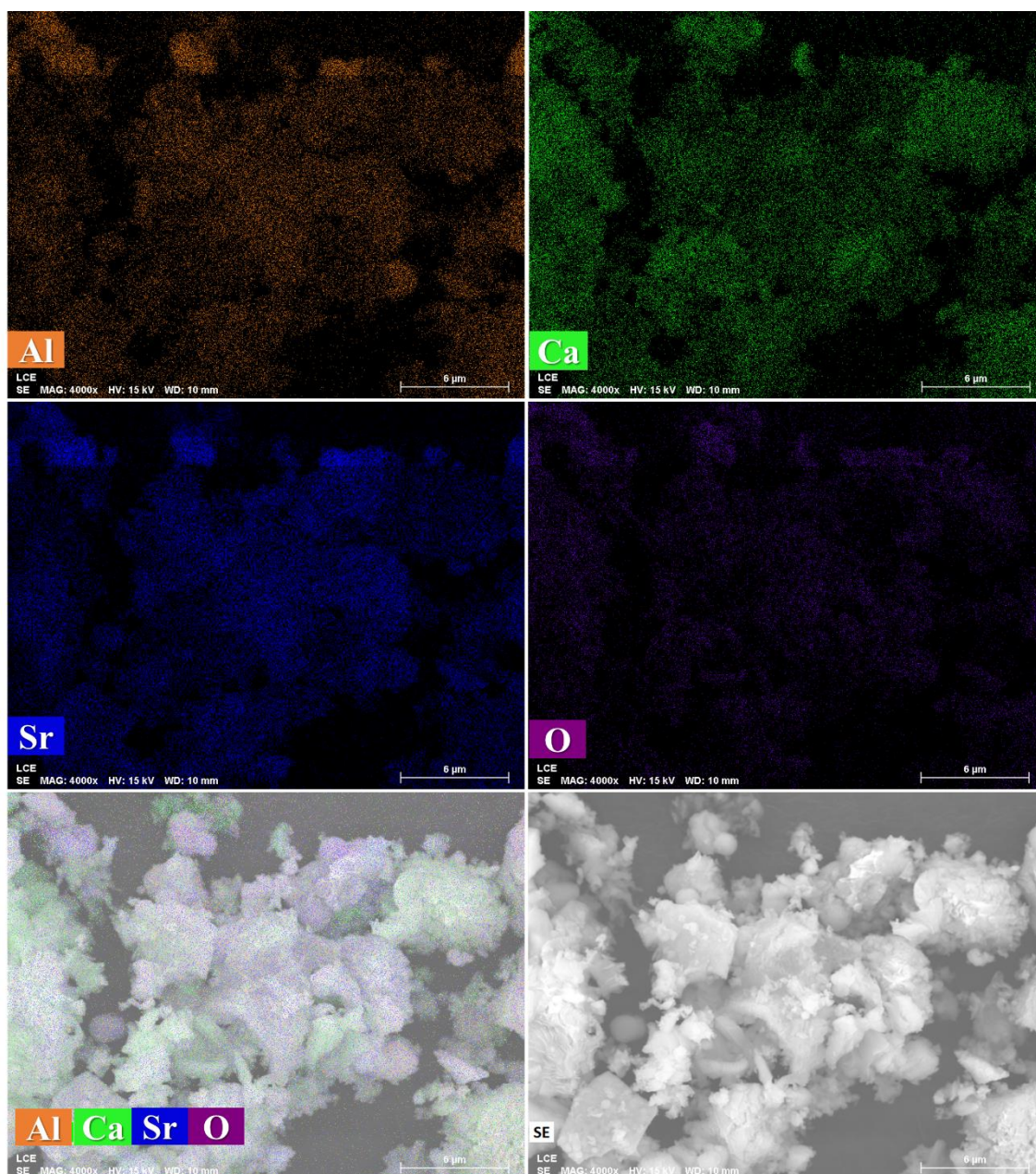


Fonte: Autoria própria (2023).

Conforme ilustrado na Figura 7 (a e b), as partículas do catalisador não possuem tamanho homogêneo e nem formato bem definido. No geral, a morfologia do catalisador possui aspecto semelhante a agregados com pequenas partículas de formato arredondado e distribuição não uniforme recobrando a sua superfície em que, para ambos os materiais, identificou-se características morfológicas bastante semelhantes. Além disso, a superfície do catalisador possui aparência rugosa. De acordo com Al-Muhtaseb *et al.* (2021), essa rugosidade da superfície gera elevadas áreas ativas que podem contribuir com a transesterificação para a produção de biodiesel.

Com auxílio da técnica de EDS, realizou-se o mapeamento dos elementos para investigar a presença desses na superfície dos catalisadores. As imagens obtidas nessa análise estão expostas nas Figuras 8 e 9 para os catalisadores 0,6-SrO-CaO-Al₂O₃ e 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃, respectivamente.

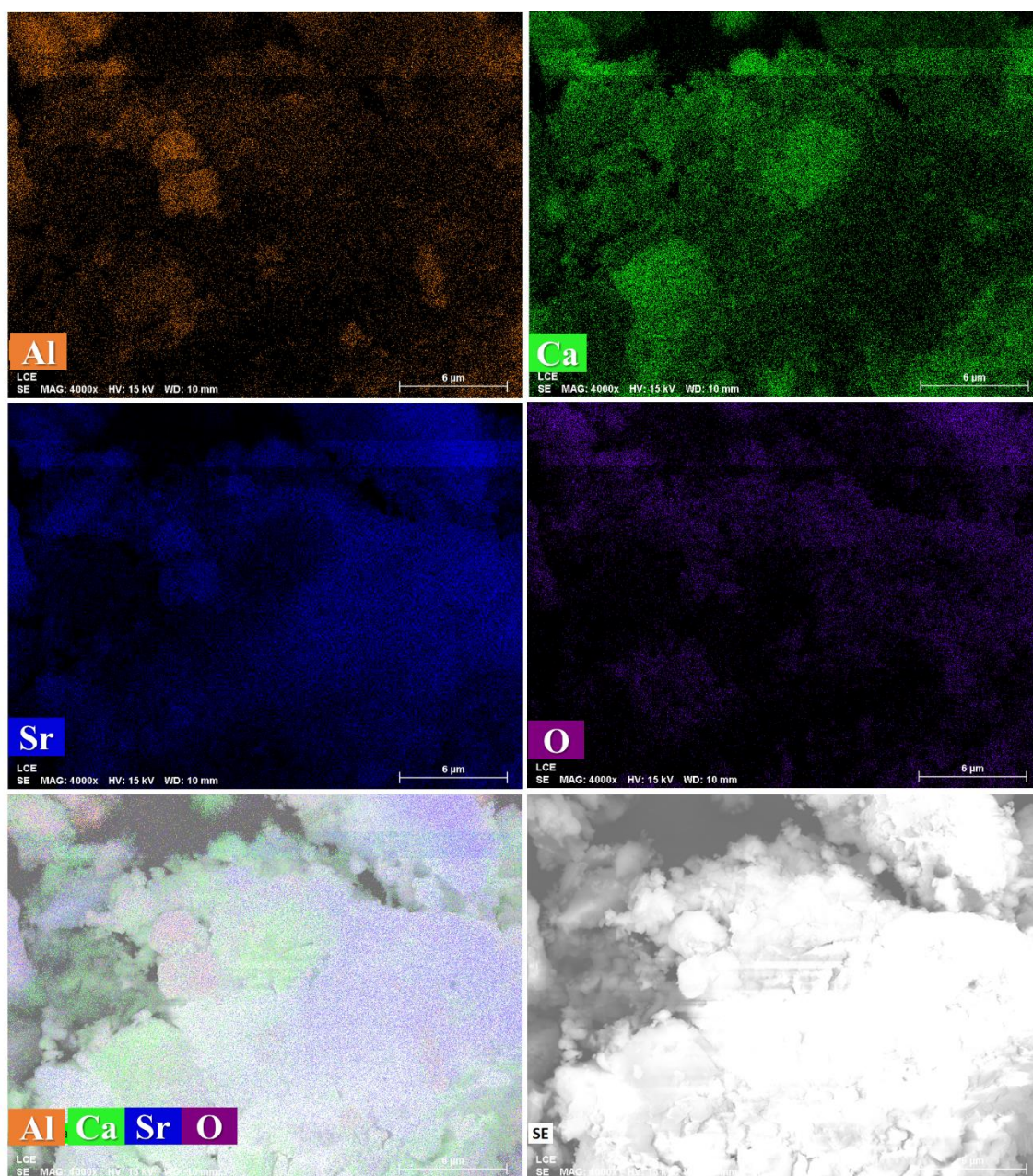
Figura 8 - Mapeamento por EDS da superfície do catalisador 0,6-SrO-CaO-Al₂O₃.



Fonte: Autoria própria (2023).

De acordo com a Figura 8, identificou-se a presença de todos os elementos sobre toda a superfície da microrregião analisada. Esse ponto é de extrema relevância, tendo em vista que os processos catalíticos são reações de superfície e faz-se necessário que, além da presença, haja uma distribuição altamente uniforme dos componentes ativos (DU *et al.*, 2019).

Figura 9 - Mapeamento por EDS da superfície do catalisador 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃.



Fonte: Autoria própria (2023).

Conforme ilustrado na Figura 9, a presença de todos os elementos que compõem a amostra também foi identificada no catalisador 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃ e, assim como observado na análise morfológica, os resultados foram bastante semelhantes entre os óxidos com razão mássica SrO/CaO de 0,6 e 0,8.

Convencionalmente, técnicas como a espectrometria de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) são usadas com maior precisão para analisar concentrações quantitativas de elementos em amostras, enquanto técnicas como o EDS

realizam a determinação da concentração semiquantitativa dos elementos (DUANGDEE *et al.*, 2022). Neste estudo, os resultados da concentração dos elementos estão baseados na aplicação da técnica de EDS, conforme encontra-se expresso na Tabela 1.

Tabela 1 - Semiquantificação química dos catalisadores.

Catalisador	Al (%)	Ca (%)	Sr (%)	O (%)	Razão	Razão
					SrO/CaO teórica ^a	SrO/CaO real ^a
0,6-SrO-CaO-Al ₂ O ₃	10,52	22,12	40,85	26,51	0,6	0,6
0,8-SrO-CaO-Al ₂ O ₃	8,04	19,30	53,59	19,08	0,8	0,7

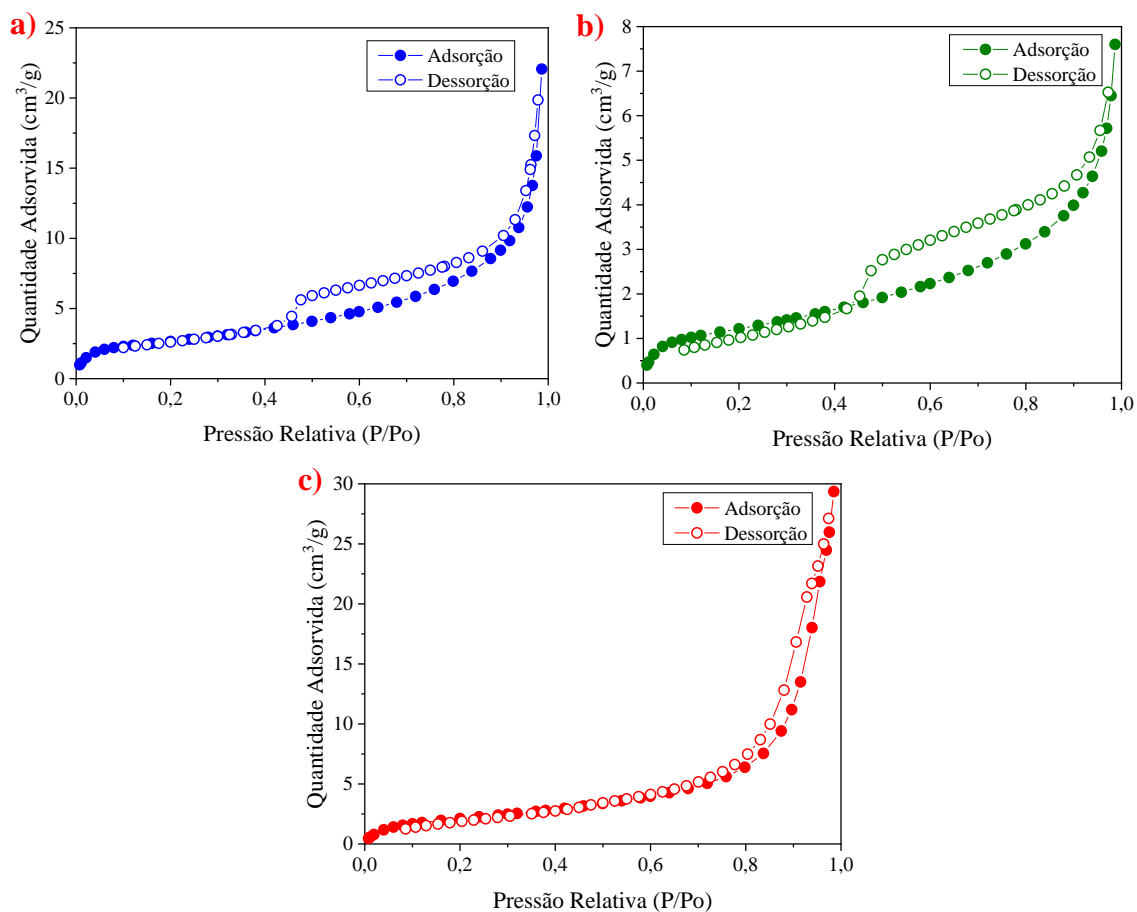
a: razões mássicas

Fonte: Autoria própria (2023).

De acordo com a Tabela 1, o elemento oxigênio é apontado como um dos principais para ambos os catalisadores, sendo esse um fato característico dos óxidos metálicos. Zhang *et al.* (2021) também confirmam a elevada presença desse elemento na caracterização do 0,4-SrO-CaO-Al₂O₃. Além disso, as razões entre os óxidos SrO e CaO sugerem que os catalisadores alcançaram um valor real próximo ao esperado. A análise de FRX também aponta um valor semelhante para a razão entre os óxidos (igual a 0,53) do material 0,6-SrO-CaO-Al₂O₃.

Os dados da análise de fisissorção e as propriedades texturais para os catalisadores 0,6-SrO-CaO-Al₂O₃, 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃ e 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃ após 6 ciclos de reuso, são apresentados nas Figuras: 10 (a, b e c), 11 (a, b e c) e Tabela 2, respectivamente.

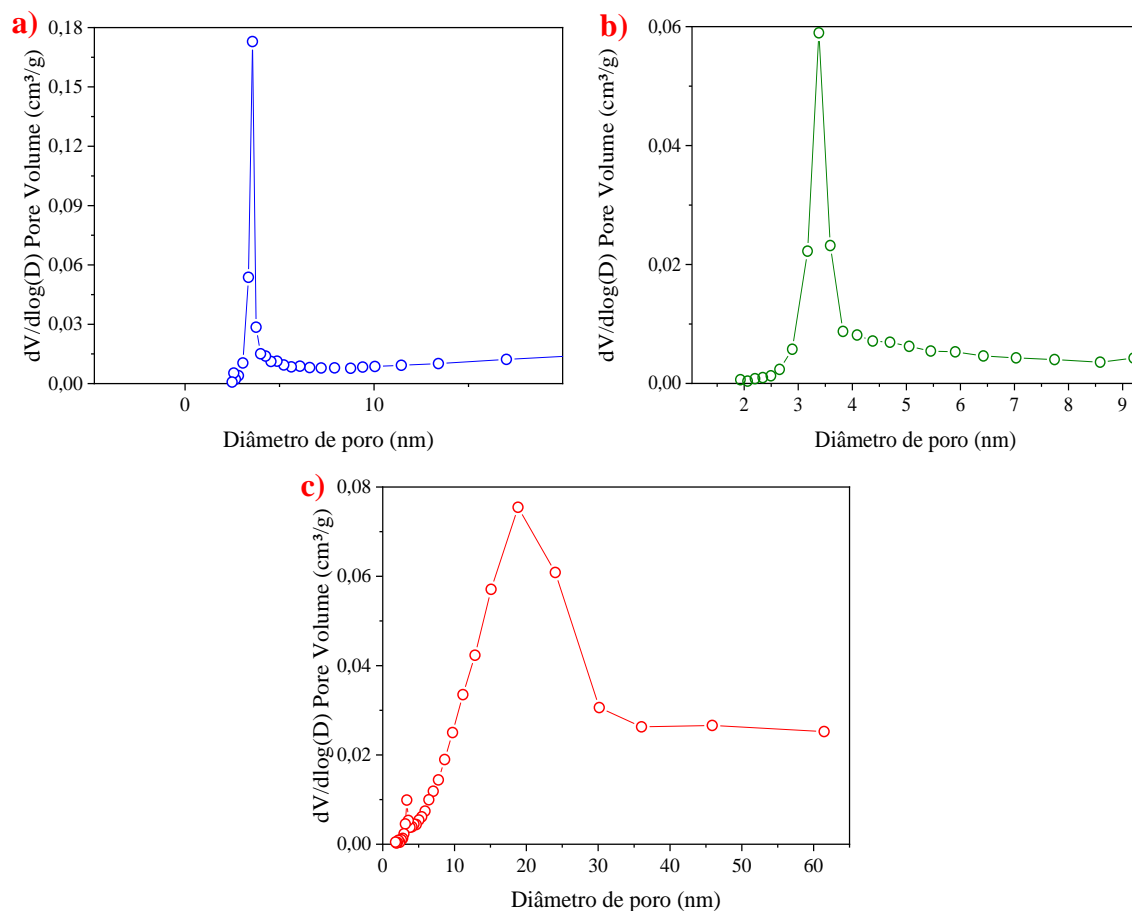
Figura 10 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos catalisadores: a) 0,6-SrO-CaO-Al₂O₃; b) 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃; c) 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃ após 6 ciclos de reuso.



Fonte: Autoria própria (2023).

Conforme observado na Figura 10 (a, b e c), bem como considerando a classificação da IUPAC, os catalisadores sintetizados apresentam isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio do tipo V com histerese do tipo H3, típicas de materiais com estrutura de mesoporos. Tal resultado também já foi reportado por Zhang *et al.* (2021).

Figura 11 - Distribuição do volume de poros dos catalisadores: a) 0,6-SrO-CaO-Al₂O₃; b) 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃; c) 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃ após 6 ciclos de reuso.



Fonte: Autoria própria (2023).

A Figura 11 (a, b e c) representa a distribuição do tamanho de poros para os catalisadores 0,6-SrO-CaO-Al₂O₃, 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃ e 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃ após 6 ciclos de reuso, cujo diâmetro de poros foi calculado utilizando o método BJH. Com a análise, identificou-se que esses estão, majoritariamente, na faixa de 3,6 nm, 3,4 nm e 18,8 nm, respectivamente, o que confirma a sua classificação como materiais mesoporos (2 - 50 nm), segundo a faixa adotada pela IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015), bem como, sugere-se que os catalisadores são convenientes para aplicação em reações onde tem-se moléculas grandes, como é o caso dos triglicerídeos da produção de biodiesel (ALAEI *et al.*, 2018; GRANADOS *et al.*, 2007).

Tabela 2 - Propriedades texturais dos catalisadores que obtiveram destaque no processo de transesterificação

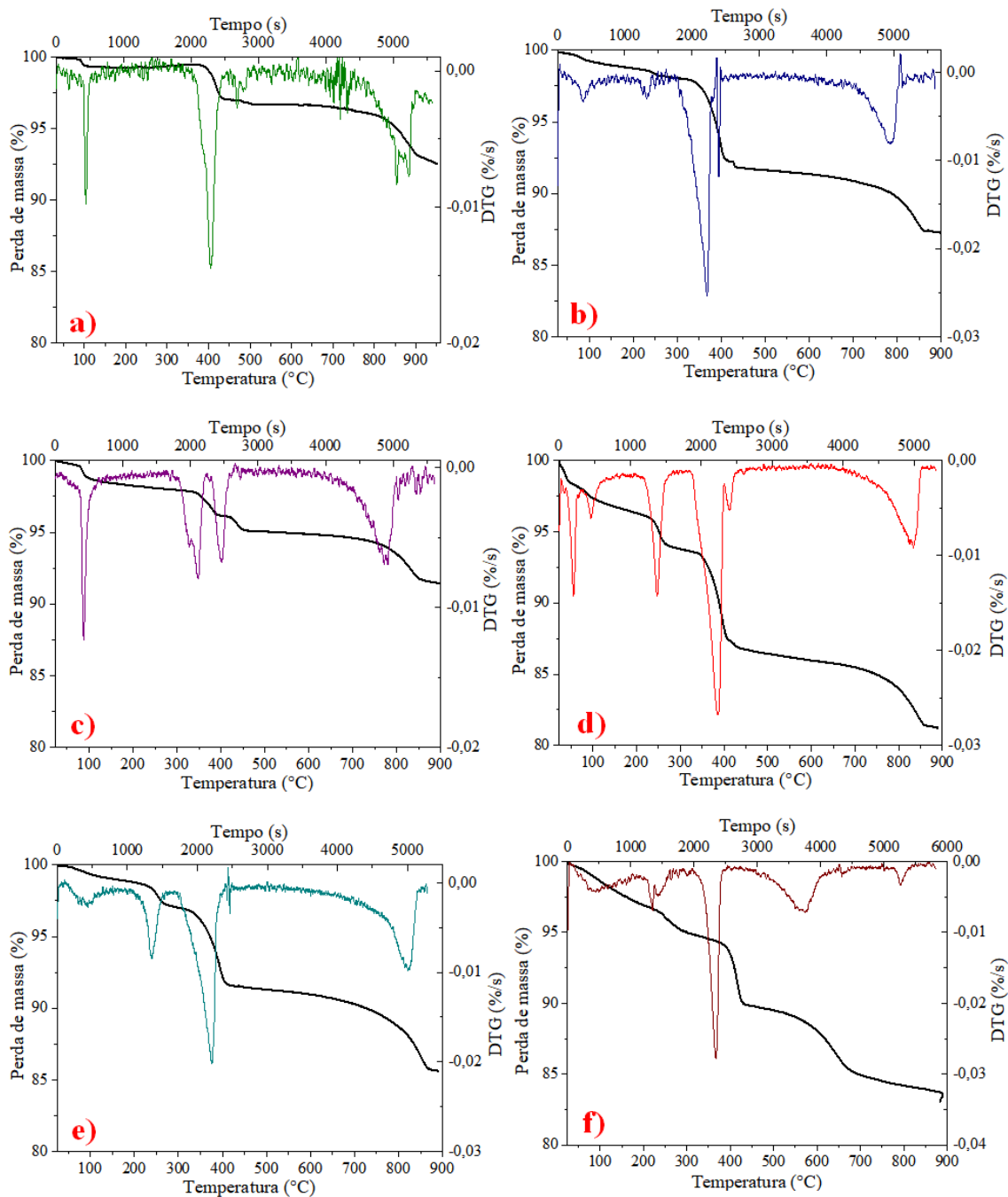
Catalisador	Área superficial (m ² /g)	Vtotal de poros (cm ³ /g) (dessorção)	Diâmetro de poros (nm)
0,6-SrO-CaO-Al ₂ O ₃	9,266	0,031	3,1 - 5,2
0,8-SrO-CaO-Al ₂ O ₃	4,409	0,011	2,9 - 5,5
0,8-SrO-CaO-Al ₂ O ₃ após 6 ciclos de reuso	7,789	0,044	8,4 - 30

Fonte: Autoria própria (2023).

A Tabela 2, corrobora com os dados apresentados nas Figuras 10 e 11, onde tem-se que o aumento da razão de estrôncio reduz a área específica do catalisador e, consequentemente, o volume total de poros. Acredita-se que essa redução está atrelada ao fato de que o SrO pode estar preenchendo alguns poros na superfície do catalisador e formando aglomerados, incidindo em uma diminuição da área resultante (ALMUGTASEB *et al.*, 2021). No caso do catalisador 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃ que passou por 6 ciclos de reuso, sua maior área superficial, nesse caso, pode estar associada à uma lixiviação parcial dos óxidos metálicos e liberação dos poros ocupados, conforme a lógica utilizada anteriormente para esclarecer a redução da área superficial/volume de poros entre os catalisadores 0,6-SrO-CaO-Al₂O₃ e 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃.

Na Figura 12 (a, b, c, d, e, f), são fornecidos os resultados da análise térmica, na qual avalia-se as variações de massa entre os catalisadores com diferentes razões de estrôncio e no catalisador com a ausência desse elemento, tanto para os catalisadores recém-sintetizados, quanto para aqueles armazenados por 03 semanas, bem como, as mudanças resultantes após 6 ciclos de reuso.

Figura 12 - Curvas TG/DTG dos catalisadores a) 0,6-SrO-CaO-Al₂O₃ recém-sintetizado; b) 0,6-SrO-CaO-Al₂O₃ armazenado por 03 semanas; c) 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃ recém-sintetizado; d) 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃ armazenado por 03 semanas; e) 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃ após 6 ciclos de reuso; f) CaO-Al₂O₃.



Fonte: Autoria própria (2023).

De acordo com a Figura 12 (a, b, c, d, e, f), variações da massa foram observadas, com perda mássica máxima total de 18%, com maiores perdas para os catalisadores que permaneceram armazenados em frascos fechados durante 03 semanas, mas que em alguns

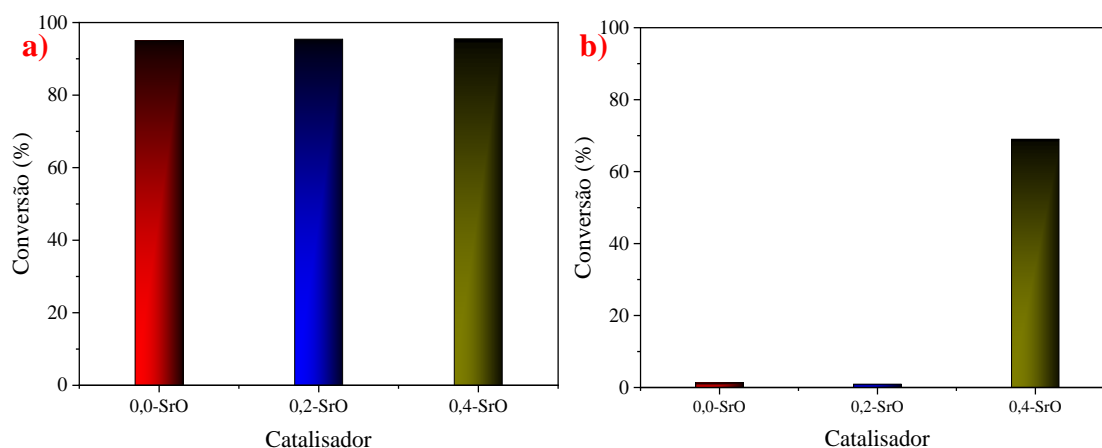
momentos a fim de realizar a coleta de amostra para testes catalíticos, o catalisador teve contato com o ar atmosférico. De tal modo, identificou-se perdas de massa na faixa de temperatura entre 50-150 °C, que podem ser atribuídas à evaporação e remoção de água (fisissorvida ou nas intercamadas) e impurezas absorvidas do ar (DU *et al.*, 2019). Os picos endotérmicos observados na faixa de 200-300 °C podem ser atribuídos à decomposição de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (ZHANG *et al.*, 2021). Quando submetido à análise termogravimétrica, o catalisador que passou por 6 ciclos de reuso (Figura 12-e) manteve suas propriedades térmicas semelhantes ao catalisador que não foi aplicado na reação (Figura 12-d), representada pela perda de massa em temperaturas semelhantes (com exceção do % referente à perda de água, onde observou-se haver variações em função de fatores como a exposição do catalisador ao ar) sugerindo que as propriedades físico-químicas e a estrutura do óxido não foram afetadas pelos testes catalíticos. Já os picos no entorno de 800 °C estão relacionados à decomposição do CaCO_3 , enquanto aqueles acima dessa temperatura podem ser assumidos como a decomposição de SrCO_3 em SrO (ZHANG *et al.*, 2021).

Os catalisadores encaminhados para a análise térmica já haviam sido calcinados, conforme previsto na metodologia desse trabalho. Porém, observou-se haver a presença de carbonatos. De acordo com a literatura, o SrO reage fortemente com CO_2 e água no ar para formar SrCO_3 e $\text{Sr}(\text{OH})_2$ não reativos, sendo essa uma característica dos catalisadores básicos (YAN *et al.*, 2010).

5.2 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM REGIME DE BATELADA

Após analisar e compreender algumas propriedades e características dos catalisadores sob diferentes perspectivas, estes foram aplicados na reação de transesterificação entre acetato de metila e etanol, assim como, entre acetato de etila e metanol. Para isso, tomou-se como ponto de partida o que fora proposto na investigação realizada por Zhang *et al.* (2021), em que o 0,4-SrO-CaO- Al_2O_3 foi elencado como a melhor opção com base na sua atividade catalítica e estabilidade e, inicialmente, avaliamos o desempenho dos catalisadores $\text{CaO-}\text{Al}_2\text{O}_3$, 0,2-SrO-CaO- Al_2O_3 e 0,4-SrO-CaO- Al_2O_3 para ambas as reações. Na Figura 13, temos as respectivas conversões.

Figura 13 - Conversões em ésteres durante 1 h de transesterificação modelo: a) metílica a 65 °C; b) etílica a 65 °C.

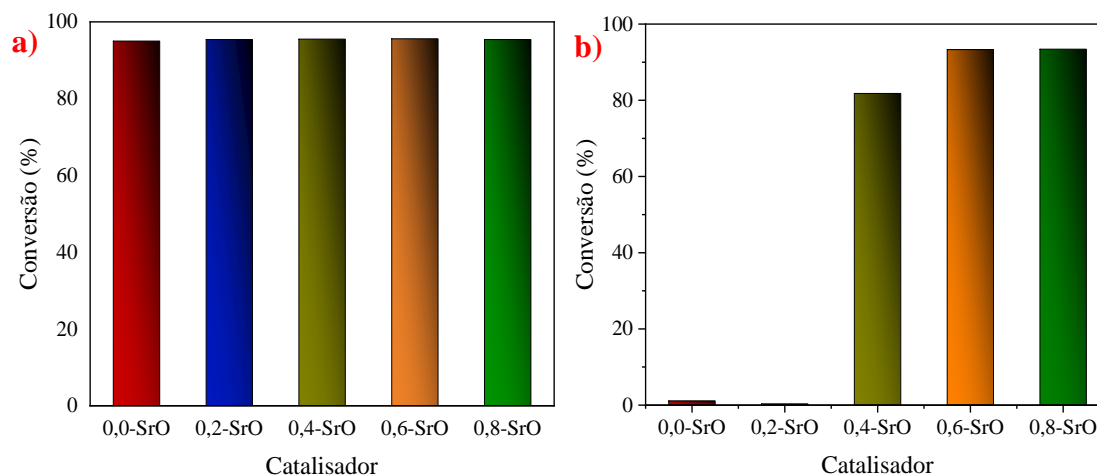


Fonte: Autoria própria (2023).

Conforme visualiza-se na Figura 13 e, para as condições avaliadas nesse ensaio, na reação de transesterificação metílica todos os catalisadores apresentaram elevada atividade. Contudo, na etanolise percebe-se que somente a maior razão de óxido de estrôncio (0,4) promove um aumento na conversão de éster, estando esse fato possivelmente associado ao aumento da força dos sítios básicos do catalisador, posto que o Sr possui um maior raio atômico e, conseqüentemente, é mais básico que o Ca. Tal questão foi abordada por Jamil *et al.* (2021), relatando que a força de sítios básicos conferida pela adição de SrO é maior que aquela fornecida pelo CaO, o que justifica o incremento na conversão. Além disso, ressalta-se que vários estudos demonstram que apesar da acentuada atividade do CaO, a desativação desse catalisador ocorre em função da lixiviação de seus componentes para o meio reacional, comprometendo tanto a qualidade do produto final, quanto a recuperação desse catalisador e, conseqüentemente, sua reutilização (YAN *et al.*, 2010).

No que diz respeito à transesterificação etílica, Rubio-Caballero *et al.* (2013) relatam que a conversão de óleo está intimamente ligada ao tipo de álcool utilizado na reação, pois, ao se utilizar o CaO obteve-se uma elevada conversão de óleo na presença do metanol, porém, para a etanolise não foi possível observar uma conversão de óleo em temperaturas inferiores ao ponto de ebulição do etanol (78 °C). Nesse sentido, um aumento na temperatura para o etanol foi avaliado e, os resultados obtidos são revelados na Figura 14, juntamente com a aplicação dos demais catalisadores sob a mesma temperatura e tempo reacional.

Figura 14 - Conversões em ésteres para todos os catalisadores investigados, durante 1 h de transesterificação modelo: a) metólise a 65 °C; b) etanólise a 70 °C.

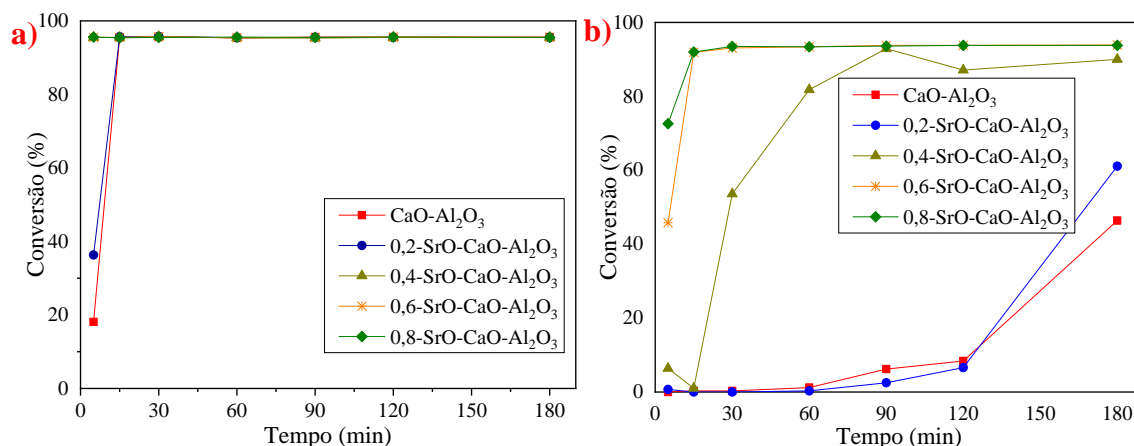


Fonte: Autoria própria (2023).

De acordo com a Figura 14, há um incremento de 13% na conversão quando se eleva a temperatura do meio reacional de 65 °C para 70 °C na etanólise. Isso ocorre porque há um aumento na energia cinética que conduz a colisões mais efetivas entre as moléculas dos reagentes e, conseqüentemente, atinge-se com mais facilidade a energia necessária para que ocorra a reação (AL-MUHTASEB *et al.*, 2021). Essa justificativa também foi atribuída por Rabie *et al.* (2019) em sua investigação para a produção de biodiesel por transesterificação. Todavia, a elevação na temperatura do processo precisa ser realizada de maneira cautelosa, visto que a partir de 78 °C promove-se a evaporação do etanol, ocasionando uma redução na razão álcool/óleo e, por conseguinte, redução da conversão. No caso do metanol, a literatura relata que as melhores conversões têm sido obtidas à 65 °C (FEYZI *et al.*, 2017), portanto, não se avaliou outras condições de temperaturas para essa reação.

Uma das condições associadas ao custo da produção do biodiesel é o tempo mínimo para que ocorra a reação completa. Na Figura 15 (a e b), observa-se o comportamento de todos os catalisadores sintetizados sob a influência desse parâmetro para a metanólise a 65 °C e etanólise a 70 °C.

Figura 15 - Estudo cinético de diferentes catalisadores para a transesterificação: a) metílica a 65 °C; b) etílica a 70 °C.



Fonte: Autoria própria (2023).

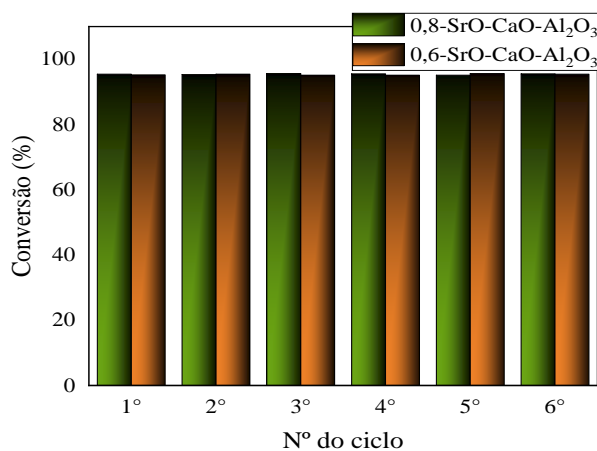
Avaliando a Figura 15 (a e b), inicialmente percebe-se que a reação se processa de forma muito rápida, principalmente, porque trabalhou-se com condições mais brandas quando comparada à reação com óleo vegetal. Em tempos mais curtos (5 min), no geral, as conversões menos acentuadas podem ser atribuídas ao processamento da micromistura entre os reagentes, embora essa barreira seja rapidamente superada pela a metanólise, em que se nota a conversão máxima de 95% já em 5 min para o catalisador 0,4-SrO-CaO-Al₂O₃. Diferentemente de um catalisador homogêneo convencional em que se adota comercialmente o tempo de 60 min para a produção do biodiesel (AL-MUHTASEB *et al.*, 2021), é possível obter altas conversões em menores tempos reacionais com o uso de catalisadores heterogêneos.

No caso da etanólise, o catalisador 0,6-SrO-CaO-Al₂O₃ exibe conversão de 92% já em 15 minutos. Embora para os catalisadores com ausência ou menor proporção de SrO, a reação ainda evolua muito gradativamente, o desempenho dos catalisadores é elevado, nas condições amenas que foram investigados. Para a obtenção de conversões mais expressivas em comparação às alcançadas nesse estudo pela etanólise com o CaO-Al₂O₃, é necessária a elevação da temperatura da reação, bem como o aumento da razão álcool-óleo, além da adição de um outro óxido, como foi realizado por Rubio-Caballero *et al.* (2013) na ocasião em que utilizaram uma razão álcool-óleo de 20:1 e 78 °C ao avaliar a atividade do CaO-ZnO (zincato de cálcio di-hidratado) na etanólise, já que quando não satisfeitas tais condições, não foram obtidos resultados expressivos (<10%) mesmo após 3 h.

Nessa etapa da investigação, é importante ressaltar que os ensaios foram replicados tanto para os catalisadores recém-sintetizados quanto para aqueles que estavam armazenados durante 03 semanas e, observou-se que o catalisador perde sua atividade ao longo do tempo de armazenamento, sendo essa uma característica do próprio óxido de cálcio, em função da absorção de CO_2 e/ou H_2O , formando o carbonato. Esse fato foi relatado por Yan *et al.* (2010) como um dos motivos para a desativação de um catalisador, uma vez que pode haver a formação de espécies de superfície muito estáveis como carbonato, hidróxido e epóxido, que cobrem os sítios básicos. Todavia, observou-se nesse estudo que ao realizar uma calcinação previamente à aplicação, o catalisador foi recuperado com a sua atividade inabalada.

Diante das questões de viabilidade para a aplicação de um catalisador em escala comercial, nessa investigação, ensaios de reuso foram realizados por 6 ciclos, conforme ilustrado nas Figuras 16 e 17 para as diferentes reações de transesterificação.

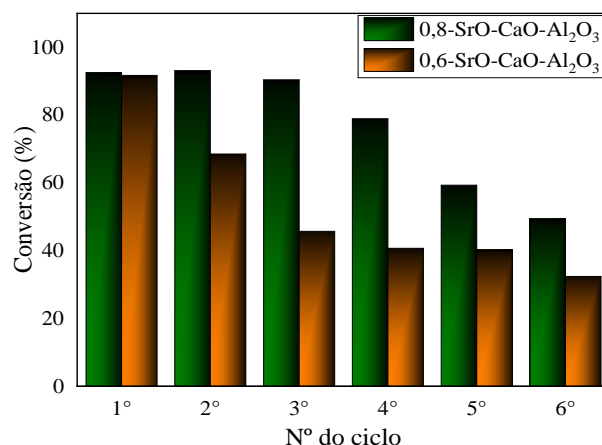
Figura 16 - Estudo de reuso dos catalisadores $0,6\text{-SrO-CaO-Al}_2\text{O}_3$ e $0,8\text{-SrO-CaO-Al}_2\text{O}_3$ sob transesterificação metílica para a reação a 65°C em 30 min.



Fonte: Autoria própria (2023).

Conforme observado na Figura 16, os catalisadores avaliados apresentaram elevada estabilidade catalítica por 6 ciclos reacionais. Apesar dos óxidos de metais alcalino-terrosos serem altamente ativos para a reação de transesterificação, a inserção de um suporte como a alumina, acarreta em uma maior atividade e capacidade de reutilização do catalisador (JAMIL *et al.*, 2021), o que justifica o seu uso nos catalisadores investigados.

Figura 17 - Estudo do reuso dos catalisadores 0,6-SrO-CaO-Al₂O₃ e 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃ para a transesterificação etílica a 70 °C e 30 min.

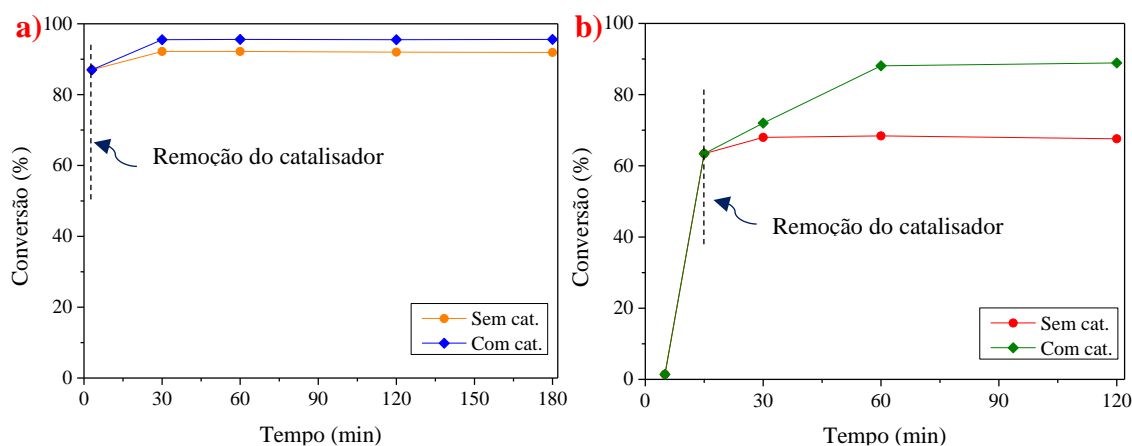


Fonte: Autoria própria (2023).

Ao analisar os resultados expressos na Figura 17, nota-se que houve uma redução progressiva na conversão de ésteres ao longo dos ciclos e, conseqüentemente, na atividade catalítica, mais pronunciada para o catalisador 0,6-SrO-CaO-Al₂O₃. Algumas das causas de desativação de catalisadores heterogêneos provenientes do seu uso consecutivo estão ligadas à impregnação de subprodutos, a transformação da superfície ativa e a lixiviação das espécies ativas do catalisador (RUBIO-CABALLERO *et al.*, 2013; FEYZI *et al.*, 2017). Sendo assim, uma das possibilidades é de que as propriedades do etanol como solvente promovam uma maior lixiviação das espécies ativas do catalisador, causando a desativação observada, ou ainda, é possível que a atividade catalítica diminua devido ao bloqueio da superfície do catalisador com o produto final, que limita a reação na superfície com o etanol, conforme descrito por Munir *et al.* (2021). A eventual lixiviação descrita acima foi relatada por Rubio-Caballero *et al.* (2013) ao comparar ambas as reações de transesterificação de óleo no uso do CaO-ZnO (conversão <40% no 3º ciclo), sendo esse fato corroborado pela análise química do catalisador ao longo dos ciclos. Estes autores verificaram ainda que, no caso da etanólise, não houve contribuição das espécies ativas do catalisador quando em fase homogênea.

Frente a hipótese de lixiviação das espécies ativas, buscou-se avaliar a heterogeneidade da reação e a possível contribuição homogênea para o catalisador que demonstrou melhor atividade e estabilidade, especialmente, para a etanólise (0,8-SrO-CaO-Al₂O₃). Aliado a isso, obteve-se um estudo cinético sob condições mais brandas, a fim de retardar o equilíbrio do processo, tal como demonstrado na Figura 18.

Figura 18 - Estudo cinético e avaliação da contribuição homogênea para 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃ na transesterificação: a) metílica (65 °C, 3 min e 15:1); b) etílica (70 °C, 15 min e 6:1).



Fonte: Autoria própria (2023).

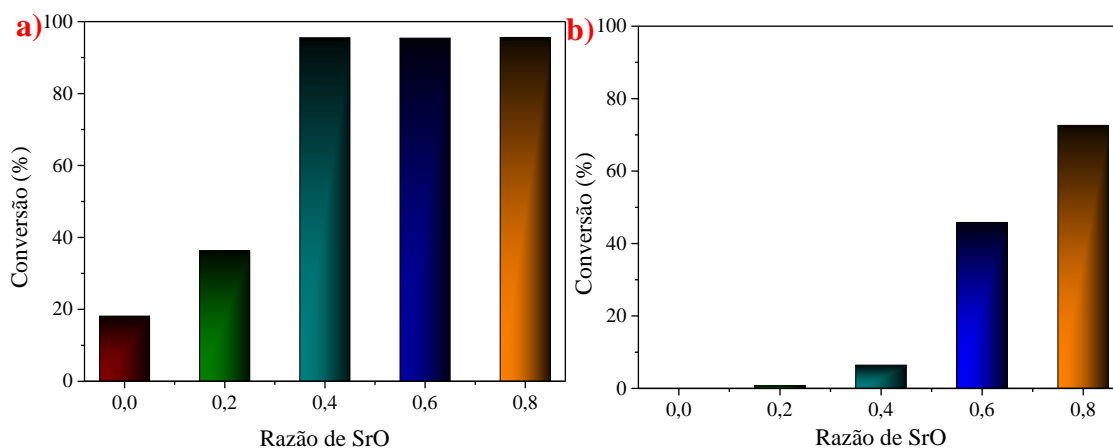
Através da análise da Figura 18 (a e b), constatou-se que houve contribuição homogênea de 5% para ambas as reações de transesterificação nas condições avaliadas, sendo esse um indício de que há lixiviação de parte das espécies ativas para o meio reacional. Entretanto, a reação ocorre, majoritariamente, em fase heterogênea, visto que a despeito da contribuição homogênea, ao final do tempo acompanhado se alcançou conversão de 92 e 89%, respectivamente, para a metanólise e etanólise. Salienta-se que a hipótese de lixiviação, pode ser melhor elucidada com a análise da composição química do sobrenadante, através de uma técnica quantitativa, conforme mencionado na caracterização dos catalisadores. Nessa análise, apenas a amostra analisada em 15 min para a etanólise apresentou desvio padrão de 2%, enquanto as demais apresentaram desvio padrão $\leq 1\%$. Com isso, é importante salientar que ao longo de toda a investigação, os valores de desvio padrão das conversões obtidas estão refletidas em valores $\leq 2\%$.

No que diz respeito às diferentes condições adotadas para identificação da contribuição homogênea, alguns critérios necessitaram ser atendidos, como é o caso em que se alterou as razões álcool/óleo e tempo, a fim de permitir que a conversão tivesse margem para aumento e, conseqüentemente, efetuar essa quantificação. Um exemplo disso pode ser destacado caso o catalisador fosse retirado do meio reacional em tempos muito curtos (exemplo, 1 min para reação com metanol), na qual seria possível conduzir a erros experimentais, uma vez que não haveria tempo suficiente para que houvesse a lixiviação de íons. Uma outra situação é a razão álcool/óleo (como é o caso da razão 15:1

pela etanólise, na qual obteve-se acima de 90% de conversão em 15 min), porém, ao reduzir a razão álcool/óleo de 6:1, permite-se alcançar tempo suficiente para que o catalisador sofra lixiviação e expansão da conversão após a retirada do catalisador, mediante a presença de contribuição homogênea.

Com os catalisadores que foram obtidos nesse estudo, identificou-se que a inserção do SrO promove ganhos com vistas ao processo de transesterificação. De tal modo, a relevância da razão mássica do SrO para o CaO na atividade dos catalisadores x -SrO-CaO-Al₂O₃ é abordada na Figura 19.

Figura 19 - Influência da razão de SrO na reação de transesterificação em 5 min: a) metílica a 65 °C; b) etílica a 70 °C.



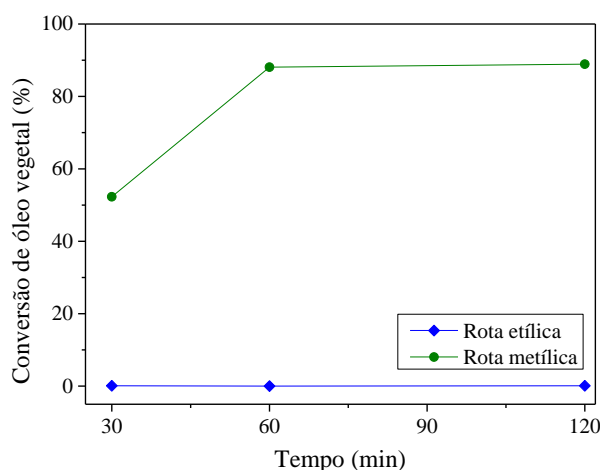
Fonte: Autoria própria (2023).

Conforme demonstrado na Figura 19, o aumento da razão de estrôncio foi diretamente proporcional à conversão, com ênfase em tempos curtos (5 min) na qual alcançou-se 95% de éster de etila. Para a metanólise, esse limite foi atingido no uso do catalisador 0,4-SrO-CaO-Al₂O₃, enquanto para a etanólise, as maiores conversões foram observadas pelos catalisadores com as maiores razões de estrôncio. Esse episódio pode ser relacionado, principalmente, ao aumento da basicidade que é conferida pelo efeito sinérgico oriundo da formação de um catalisador com mistura de óxidos (ZHANG *et al.*, 2021).

5.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA NA TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÓLEO VEGETAL

Para a aquisição de um paralelo entre os ensaios conduzidos via transesterificação com molécula-modelo, executou-se a avaliação de atividade com o catalisador que apresentou melhor performance catalítica, aplicando-o na reação com óleo vegetal. Os resultados obtidos estão dispostos na Figura 20.

Figura 20 - Desempenho do catalisador 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃ na conversão de biodiesel a partir do óleo de soja para sistema de transesterificação em batelada metílica (65 °C) e etílica (70 °C)



Fonte: Autoria própria (2023).

Conforme visualiza-se na Figura 20, para a metanólise o catalisador alcançou conversões bastante otimistas (52% após 30 min e 88% após 60 min). Ao avaliar a atividade de 0,4-SrO-CaO-Al₂O₃ para a transesterificação de óleo de palma via metanólise em um sistema de batelada, Zhang *et al.* (2021) obtiveram desempenho em torno de 50% de conversão em ésteres somente após 60 min, enquanto a conversão de 90% só foi possível de ser alcançada após 120 min de reação. Logo, ao confrontar os catalisadores avaliados nesse estudo com a literatura, observa-se que o uso do 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃ favorece a redução do custo energético do processo, uma vez que permite a redução do tempo para que ocorra a reação completa. Contudo, para a etanolise, não foi possível obter resultado relevante na conversão em ésteres a partir do óleo de soja. Mesmo com a repetição dos ensaios para a constatação de possíveis erros experimentais,

esse resultado foi reforçado. Ressalta-se a ausência na literatura do uso desse catalisador aplicado à transesterificação etílica.

5.4 OBTENÇÃO DOS *PELLETS*

A peletização foi realizada de forma manual com o auxílio dos aparatos já abordados na etapa metodológica. Observou-se que tanto o uso de diferentes aglomerantes, quanto a distinção no tipo de tratamento térmico efetuado, impactam a resistência mecânica e atividade catalítica do *pellet*. Além disso, a quantidade de água também é fundamental para se obter êxito na formação da pasta com características propícias à moldagem.

Conforme a Ficha de Informação de Segurança para Produtos Químicos (FISPQ) do polietilenoglicol, sua temperatura de decomposição ocorre a partir de 360 °C. Logo, inicialmente, optou-se por realizar a calcinação desse catalisador peletizado a 400 °C (PEG+Cat+Calc.400°C). Após a calcinação, notou-se que o *pellet* apresentou aspecto escuro, com indícios de que a decomposição não foi completa. O processo foi repetido para a temperatura de 500 °C. Contudo, a decomposição também não se completou, denotada pela mesma aparência anteriormente observada.

Na proposta em que se utilizou o catalisador em pó para recobrimento da esfera moldada com bentonita (BT+Cat+Calc.200°C), percebeu-se que já no tratamento térmico prévio (antes da calcinação), a camada externa de catalisador se desprende, formando um aspecto de “casca de ovo”, permanecendo apenas uma baixa quantidade de partículas do catalisador sobre a esfera. Manteve-se uma proposta semelhante e, ao misturar o PEG e a bentonita (BT+PEG+Cat-rec+nãocalc), houve comportamento de desprendimento da camada de catalisador semelhante ao material anterior, porém, a resistência mecânica foi comprometida no próprio tratamento térmico, onde observou-se que, no geral, as esferas se fragmentaram ao meio. Ressalta-se, que após a moldagem da esfera de bentonita, o tamanho da esfera foi inversamente proporcional à sua resistência para a fragmentação. De tal modo, ainda avaliando a bentonita, foi proposta uma mistura com o catalisador, culminando em um *pellet* com boa resistência mecânica “aparente” (já que não houve ensaios de caracterização para os *pellets*) ao atrito.

O PEG também foi avaliado na ausência do processo de calcinação, demonstrando uma boa resistência mecânica (PEG+Cat-nãocalc-int). Buscando predizer a possibilidade de fragmentação desse material no processo contínuo devido a ação da força centrífuga

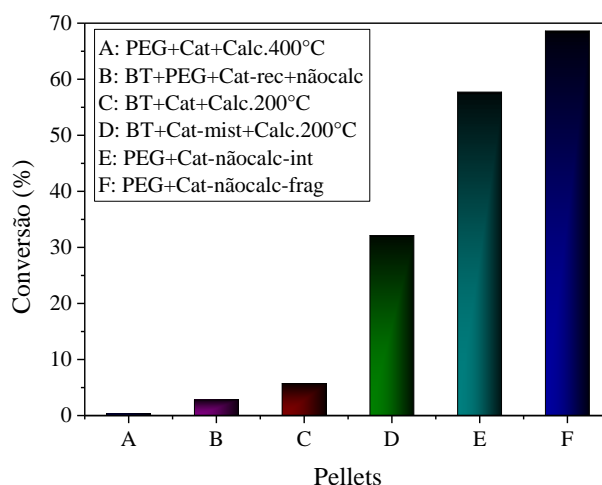
atuante no sistema RPB + micro-ondas, fracionou-se o *pellet* descrito anteriormente, dando origem a uma nova possibilidade de material (PEG+Cat-nãocalc-frag).

Devido à ausência de resistência mecânica nas condições adotadas para a mistura entre o catalisador, ácido cítrico e PEG (PEG+AC+Cat-calc) não foi viável conduzir esse *pellet* aos ensaios posteriores.

5.5 AVALIAÇÃO DOS *PELLETS* SOB SISTEMA EM BATELADA

Tendo em vista que o catalisador em pó demonstrou atividade mais significativa para a transesterificação metílica, a investigação de desempenho catalítico dos *pellets* foi acompanhada pela metanólise com molécula-modelo. Na Figura 21, podem ser contemplados os resultados alcançados para os respectivos ensaios.

Figura 21 - Aplicação dos *pellets* em sistema de batelada com molécula-modelo para 15 min de reação.



Fonte: Autoria própria (2023).

De acordo com a Figura 21, acredita-se que a combustão incompleta possa ter desativado a superfície do catalisador pela formação de coque, resultando no baixo desempenho observado para o PEG+Cat+Calc.400°C. O recobrimento da esfera de bentonita não foi eficiente (BT+Cat+Calc.200°C e BT+PEG+Cat-rec+nãocalc) e, independentemente de sua mistura com o PEG, fora observada a perda da camada externa de catalisador no processo de remoção da umidade, estando a baixa atividade catalítica obtida, ainda assim, relacionada às pequenas partículas que se mantiveram adsorvidas sob a superfície da esfera. Contudo, quando se misturou a bentonita ao catalisador

(BT+PEG+Cat-rec+nãocalc), além de se promover um aumento da atividade catalítica (32%) em função do aumento da massa de catalisador na mistura, também obteve-se um *pellet* com melhor resistência mecânica, mesmo ao se considerar o atrito com a barra magnética no sistema em batelada, conforme observado na Figura 22. Enquanto isso, o *pellet* constituído pela mistura entre PEG e catalisador, quando aplicado sem fragmentação (PEG+Cat-nãocalc-int), apresentou conversão de 58% e, devido ao processo de transesterificação ser uma reação de superfície, quando esse material foi fragmentado (PEG+Cat-nãocalc-frag), ocorreu um aumento da área superficial disponível, promovendo um ganho de 11% na conversão em ésteres. Todavia, os resultados dessa fragmentação ainda que auxiliem na compreensão dos fenômenos existentes no processo global, não são de interesse para a aplicação no sistema contínuo proposto neste trabalho.

Figura 22 - Vials contendo os *pellets* provenientes dos ensaios em batelada.



Fonte: Autoria própria (2023).

Conforme constata-se na Figura 22, mesmo após o atrito dos *pellets* com a barra magnética e paredes do *vial* que ocorrem ao longo da transesterificação em batelada e do processo de centrifugação a 5000 rpm, os *pellets* formados pela mistura entre bentonita e PEG (calcinados a 200 °C) mantiveram seu formato esférico.

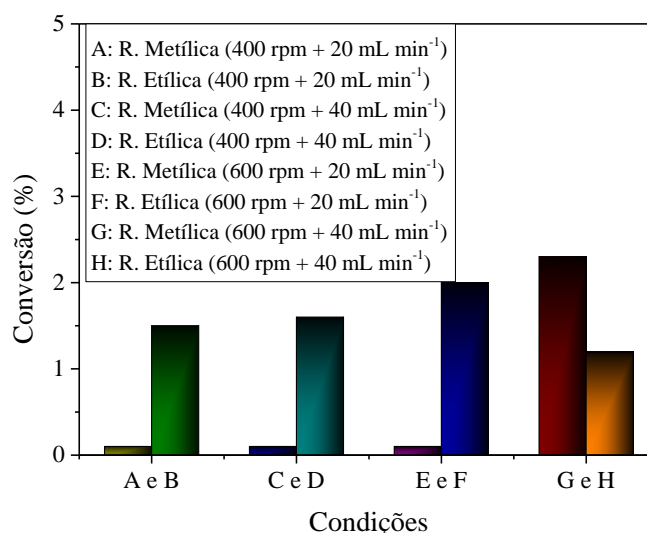
5.6 ENSAIOS NO SISTEMA COMPOSTO POR MICRO-ONDAS EQUIPADO COM REATOR ROTATIVO DE LEITO FIXO (RPB)

Diante da demanda e benefícios ligados à produção contínua de biodiesel em larga escala, diferentes modelos de reatores têm sido investigados para a redução do custo do processo e, conseqüentemente, do produto final. Nesse sentido, Gonçalves (2017) relata

que com o acoplamento do RPB à tecnologia de irradiação por micro-ondas, é possível se obter êxito na produção do biodiesel.

Previamente aos ensaios cujos resultados encontram-se expressos nas Figuras 23 e 24, as bombas peristálticas foram calibradas baseando-se nas condições adotadas até a presente etapa, na qual previa-se uma razão molar de álcool/éster e álcool/óleo de 15:1. Nesse sentido, para a vazão de 40 mL min^{-1} , enquanto visou-se a coleta de volumes teóricos para metanol, etanol e óleo de 15,7; 19,3 e 24,3 mL, respectivamente, a dosagem real bombeada para o sistema foi de 13,3; 17,1 e 22,9 mL, respectivamente.

Figura 23 - Ensaios contínuos para a reação com molécula-modelo em sistema de RPB + micro-ondas com catalisador em formato de *pellet*.



Fonte: Autoria própria (2023).

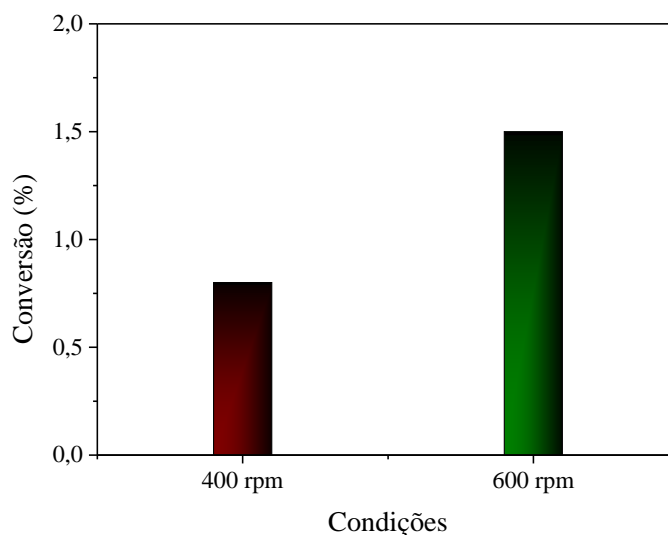
Com base nos dados apresentados na Figura 23, para as condições avaliadas neste estudo, obteve-se baixas conversões por ambas as reações de transesterificação, independentemente das vazões adotadas e da velocidade de rotação adotadas. Nesse sentido, como os valores encontram-se, em geral, semelhantes e dentro de uma faixa de erro próxima, não é possível realizar afirmações sobre a influência dos respectivos parâmetros no processo.

Ressalta-se que, apesar de não ter sido mensurado, houve redução na temperatura dos reagentes durante o bombeamento até a fase de injeção no leito do reator, o que pode também ter culminado na redução da eficiência do processo. Esse decaimento da temperatura pode ser amenizado pelo efeito da irradiação por micro-ondas, conforme relatado por Gonçalves (2017), a queda de temperatura pode chegar a 50% na ausência

da irradiação, enquanto que essa queda é reduzida para 30% quando o sistema é exposto à radiação, o que sugere uma influência positiva das micro-ondas na ocorrência da reação.

Independentemente das condições de rotação e vazão avaliadas, a literatura relata que resultados mais eficientes da micromistura podem ser obtidos com uma pré-mistura dos reagentes antes de sua injeção no reator (YANG *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2011), o que não foi adotado nesse trabalho. Contudo, acredita-se que ensaios com pré-mistura dos reagentes poderiam ser investigados em trabalhos futuros visando a maximização da conversão em ésteres.

Figura 24 - Ensaios contínuos para a transesterificação metílica do óleo de soja em sistema de RPB + micro-ondas aplicando catalisador em formato de *pellet*.



Fonte: Autoria própria (2023).

Avaliando os resultados apresentados na Figura 24, identifica-se que a tendência observada nos ensaios contínuos do RPB + micro-ondas para molécula-modelo via metanólise, se replicou para os ensaios com óleo vegetal, tanto em termos do valor total da conversão quanto em relação a melhor rotação de trabalho. Já para a etanólise, os resultados não foram reportados na Figura 24, tendo em vista que não houve conversão de ésteres para as condições avaliadas nessa etapa. Esse comportamento já havia sido previsto nos ensaios realizados em batelada com óleo vegetal, tal qual foram abordados na Figura 18. Ainda assim, conforme Chen *et al.* (2010), ensaios para catálise homogênea em um RPB apontaram que melhores eficiências são alcançadas a partir de 900 rpm, sendo um indício de que outras condições de razão álcool/óleo, velocidade de rotação e

vazão de reagentes, por exemplo, precisam ser investigadas para melhor análise do potencial da junção das respectivas tecnologias na produção de biodiesel.

Park *et al.* (2008) reportaram que apesar das vantagens já mencionadas do catalisador em formato de *pellets*, eles possibilitam uma menor conversão devido a sua menor área superficial. Isso porque quando se mistura o agente aglutinante e realiza-se a moldagem para dar uma forma específica ao *pellet*, as propriedades de textura e conteúdo de sítio ativo costumam ser afetadas, reduzindo o desempenho catalítico.

No que refere à resistência mecânica dos *pellets*, a Figura 25 apresenta a aparência desse catalisador após o processo de transesterificação.

Figura 25 - Aspecto visual dos *pellets* no RPB após a reação com óleo vegetal.



Fonte: Autoria própria (2023).

Conforme identifica-se na Figura 25, no geral, os *pellets* mantiveram seu formato esférico após o processo de transesterificação em sistema contínuo composto por RPB + micro-ondas, sugerindo que a problemática referente à perda de material do leito decorrente do uso do catalisador em pó foi superada. Além disso, a ação da força centrífuga provocou uma maior aglomeração dos *pellets* com a parede externa do reator, o que favorece o contato direto entre catalisador e reagentes, tendo em vista que os orifícios que permitem a saída da fase líquida encontram-se nesse local. Percebe-se ainda, que alguns *pellets* perderam seu formato em decorrência do contato entre a borda e a parede superior do reator, que acidentalmente, favorece essa tensão de cisalhamento.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método de síntese adotado favoreceu a presença de todos os elementos sobre a superfície do catalisador, com formação de partículas propícias ao processo de transesterificação e termicamente estáveis (durante 5 ciclos de reuso).

A adição do SrO ao catalisador CaO-Al₂O₃ culminou na formação de um óxido misto, com destaque para o catalisador 0,8-SrO-CaO-Al₂O₃ devido à sua elevada atividade (95% de conversão em 5 min para a metanólise e 93% para etanólise em 15 min de reação) e estabilidade (na qual manteve a conversão inicial em 6 ciclos na metanólise e ~80% após 4 ciclos reacionais para a etanólise). Além disso, a reação de transesterificação foi, majoritariamente, conduzida por catálise heterogênea, uma vez que a contribuição homogênea para ambas as reações foi de 5%.

Para a reação em batelada com óleo vegetal, obteve-se 88% de conversão em 60 min com o uso do metanol. Contudo, não houve conversão para a etanólise.

No que diz respeito ao uso de *pellet*, as misturas de bentonita e catalisador, bem como, polietilenoglicol e catalisador, demonstraram melhor resistência mecânica, com destaque para esse último, que apresentou melhor conversão (57% em 15 min de reação). Entretanto, na aplicação dos *pellets* no sistema contínuo composto por RPB + micro-ondas para conversão de biodiesel a partir de óleo de soja, a conversão em ésteres foi atenuada, culminando em valores abaixo de 5% para a metanólise e, não demonstrou atividade para a etanólise. Todavia, a dificuldade para uso do sistema de modo contínuo devido à baixa retenção do catalisador em pó no leito do RPB foi contornada, pois, no geral, os *pellets* mantiveram seu formato após o uso.

De tal modo, percebeu-se que o catalisador demonstrou eficiência para a transesterificação metílica, mas ainda apresenta entraves para aplicação na etanólise. Sendo assim, outras condições precisam ser investigadas com ênfase no uso do *pellet* + RPB + micro-ondas, para ampliação da produção de biodiesel no respectivo sistema contínuo, sugerindo-se também que haja um maior enfoque na caracterizações físico-química do *pellet*, a exemplo de análises elementares, ensaios de resistência mecânica e identificação de diâmetro médio das esferas.

REFERÊNCIAS

- ADEWALE, P.; DUMONT, M. J.; NGADI, M. Enzyme-catalyzed synthesis and kinetics of ultrasonic assisted methanolysis of waste lard for biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 158-165, 2016.
- ALAEI, S. *et al.* Magnetic and reusable MgO/MgFe₂O₄ nanocatalyst for biodiesel production from sunflower oil: Influence of fuel ratio in combustion synthesis on catalytic properties and performance. **Industrial Crops and Products**, v. 117, p. 322-332, 2018.
- AL-MUHTASEB, A. H. *et al.* Circular economy approach of enhanced bifunctional catalytic system of CaO/CeO₂ for biodiesel production from waste loquat seed oil with life cycle assessment study. **Energy Conversion and Management**, v. 236, p. 114040, 2021.
- BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B. *et al.* Application of nano CaO-based catalysts in biodiesel synthesis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 746-760, 2017.
- BINGRE, R.; LOUIS, B.; NGUYEN, P. An overview on zeolite shaping technology and solutions to overcome diffusion limitations. **Catalysts**, v. 8, n. 4, p. 163, 2018.
- BRAUN, J. V. *et al.* Microwave heating and synthesis method influence in SiO₂-ZrO₂ mixed oxides preparation and its use as heterogeneous catalyst for biodiesel obtainment. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 132, p. 921-934, 2021.
- BRASIL. Diretoria da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Estabelece a especificação do biodiesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializem o produto em território nacional. **Resolução n. 920, de 04 de abril de 2023**. Diário Oficial da União. Brasília, 04 de abril de 2023. 2023. Disponível em: <https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=05/04/2023&jornal=515&pagina=51>. Acesso em: 06 jun. 2023.

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CARLUCCI, C. An overview on the production of biodiesel enabled by continuous flow methodologies. **Catalysts**, v. 12, n. 7, p. 717, 2022.

CATARINO, M. *et al.* Calcium rich food wastes based catalysts for biodiesel production. **Waste Biomass Valor**, v. 8, p. 1699-1707, 2017.

CHANG, F. *et al.* Solid mixed-metal-oxide catalysts for biodiesel production: a review. **Energy Technology**, v. 2, n. 11, p. 865-873, 2014.

CHANGMAI, B. *et al.* Widely used catalysts in biodiesel production: a review. **RSC Advances**, v. 10, n. 68, p. 41625-41679, 2020.

CHEN, J.; SHAO, L. Mass production of nanoparticles by high gravity reactive precipitation technology with low cost. **China Particuology**, v. 1, n. 2, p. 64-69. 2003.

CHEN, Y. H. *et al.* A continuous-flow biodiesel production process using a rotating packed bed. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 2, p. 668-673, 2010.

CHEN, Y. H. *et al.* Biodiesel production in a rotating packed bed using K/ γ -Al₂O₃ solid catalyst. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 6, p. 937-944, 2011.

CREMONEZ, P. A. *et al.* Biodiesel production in Brazil: Current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 415-428, 2015.

CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. EUA: Addison-Wesley Pub. Comp. Inc., 1978.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 3893-3946, 2004.

DEGFIE, T. A.; MAMO, T. T.; MEKONNEN, Y. S. Optimized biodiesel production from waste cooking oil (WCO) using calcium oxide (CaO) nano-catalyst. **Scientific Reports**, v. 9, p. 18982, 2019.

DEHGHANI, S.; HAGHIGHI, M.; VARDAST, N. Structural/texture evolution of CaO/MCM-41 nanocatalyst by doping various amounts of cerium for active and stable catalyst: biodiesel production from waste vegetable cooking oil. **International Journal of Energy Research**, v. 43, p. 3779-3793, 2019.

DUANGDEE, B. *et al.* Bifunctional mixed rare earth solid catalyst for biodiesel production from acid palm oil. **Journal of Rare Earths**, *In Press*, 2022.

DU, L. *et al.* Synthesis and characterization of carbon-based MgO catalysts for biodiesel production from castor oil. **Fuel**, v. 258, p. 116122, 2019.

FEIZY, M. *et al.* Preparation, characterization, kinetic and thermodynamic studies of MgO-La₂O₃ nanocatalysts for biodiesel production from sunflower oil. **Chemical Physics Letters**, v. 677, p. 19-29, 2017.

FENG, S.; XU, R. New materials in hydrothermal synthesis. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 3, p. 239-247, 2001.

GABRIEL, C. *et al.* Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. **Chemical Society Reviews**, v. 27, p. 213-223, 1998.

GARDY, J. *et al.* Biodiesel production from used cooking oil using a novel surface functionalised TiO₂ nano-catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 207, p. 297-310, 2017.

GAWANDE, M. B. *et al.* Microwave-assisted chemistry: synthetic applications for rapid assembly of nanomaterials and organics. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 4, p. 1338-1348, 2014.

GAWANDE, M. B.; PANDEY, R. K.; JAYARAM, R. V. Role of mixed metal oxides in catalysis science - versatile applications in organic synthesis. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, p. 1113-1125, 2012.

GONÇALVES, A. M. **Desenvolvimento de procedimentos para a síntese e caracterização de catalisadores e de biodiesel**. 2017. 127f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

GRANADOS, M. L. *et al.* Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, n. 3-4, p. 317-326, 2007.

GUPTA, J.; AGARWAL, M.; DALAI, A. K. An overview on the recent advancements of sustainable heterogeneous catalysts and prominent continuous reactor for biodiesel production. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 88, p. 58-77, 2020.

HSIAO, M. C.; LIN, C. C.; CHANG, Y. H. Microwave irradiation-assisted transesterification of soybean oil to biodiesel catalyzed by nanopowder calcium oxide. **Fuel**, v. 90, n. 5, p. 1963-1967, 2011.

HU, S. *et al.* Gas-liquid countercurrent integration process for continuous biodiesel production using a microporous solid base KF/CaO as catalyst. **Bioresource Technology**, v. 123, p. 413-418, 2012.

HU, Z. *et al.* Hydrothermal synthesis of NiCeO_x nanosheets and its application to the total oxidation of propane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 225, p. 110-120, 2018.

JAMIL, F. *et al.* Heterogeneous carbon-based catalyst modified by alkaline earth metal oxides for biodiesel production: Parametric and kinetic study. **Energy Conversion and Management: X**, v. 10, p. 100047, 2021.

JINDAPON, W. *et al.* Biodiesel production over Ca, Zn, and Al mixed compounds in fixed-bed reactor: Effects of premixing catalyst extrudates with methanol, oil, and fatty acid methyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 148, p. 67-75, 2016.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059-1070, 2005.

KESSERWAN, F. *et al.* Hybrid CaO/Al₂O₃ aerogel as heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, v. 385, p. 123834, 2020.

KOBERG, M.; ABU-MUCH, R. GEDANKEN, A. Optimization of bio-diesel production from soybean and wastes of cooked oil: Combining dielectric microwave irradiation and a SrO catalyst. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1073-1078, 2011.

LAWAN, I. *et al.* Synergies between the microwave reactor and CaO/zeolite catalyst in waste lard biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 145, p. 2550-2560, 2020.

LEE, J. H. *et al.* Synthesis of hierarchical flower-shaped hollow MgO microspheres via ethylene-glycol-mediated process as a base heterogeneous catalyst for transesterification for biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 142, p. 105788, 2020.

LIN, C. C.; LIU, W. T. Ozone oxidation in a rotating packed bed. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 78, n. 2-3, p. 138-141, 2003.

MA, H. J.; CHEN, Y. S. Evaluation of effectiveness of highly concentrated alkanolamine solutions for capturing CO₂ in a rotating packed bed. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 55, p. 55-59, 2016.

MÄKI-ARVELA, P. *et al.* Relating extrusion as a method of bifunctional catalysts synthesis and their catalytic performance. **Catalysis Today**, In Press, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.10.015>, 2022.

MATHEW, G. M. *et al.* Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. **Science of The Total Environment**, v. 794, p. 148751, 2021.

- MIBIELLI, G. M. *et al.* Lab and pilot plant FAME production through enzyme-catalyzed reaction of low-cost feedstocks. **Bioresource Technology Reports**, v. 5, p. 150-156, 2019.
- MIZIK, T.; GYARMATI, G. Economic and Sustainability of Biodiesel Production - A Systematic Literature Review. **Clean Technologies**, v. 3, n. 1, p. 19-36, 2021.
- MONTEIRO, R. R. C. *et al.* Liquid lipase preparations designed for industrial production of biodiesel. Is it really an optimal solution?. **Renewable Energy**, v. 164, p. 1566-1587, 2021.
- MORADI, G. *et al.* Biodiesel Production using CaO/ γ -Al₂O₃ Catalyst Synthesized by Sol-Gel Method. **The Canadian Society for Chemical Engineering**, v. 93, n. 9, p. 1531-1538, 2015.
- MUNIR, M. *et al.* A practical approach for synthesis of biodiesel via non-edible seeds oils using trimetallic based montmorillonite nano-catalyst. **Bioresource Technology**, v. 328, p. 124859, 2021.
- NOMANBHAY, S.; ONG, M. Y. A Review of Microwave-Assisted Reactions for Biodiesel Production. **Bioengineering**, v. 4, n. 2, p. 57, 2017.
- PARK, Y. M. *et al.* The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel. **Catalysis Today**, v. 131, n. 1-4, p. 238-243, 2008.
- PASUPULETY, N. *et al.* Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al₂O₃ solid base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 452, p. 189-202, 2013.
- PAVLOVIC, S. M. *et al.* A CaO/zeolite-based catalyst obtained from waste chicken eggshell and coal fly ash for biodiesel production. **Fuel**, v. 267, p. 117171, 2020.

- RABIE, A. M. *et al.* Diatomite supported by CaO/MgO nanocomposite as heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. **Journal of Molecular Liquids**, v. 279, p. 224-231, 2019.
- ROSCHAT, W. *et al.* Biodiesel production by ethanolysis of palm oil using SrO as a basic heterogeneous catalyst. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 6, p. 13916-13921, 2018.
- RUBIO-CABALLERO, J. M. *et al.* Calcium zincate derived heterogeneous catalyst for biodiesel production by ethanolysis. **Fuel**, v. 105, p. 518-522, 2013.
- SANTOS, E. L. *et al.* Espectrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas. **Enciclopédia Biosfera**, v. 9, n. 17, p. 3413-3432, 2013.
- SCHAFFNER, R. de A. *et al.* Produção de álcoois de cadeia curta por hidrogenação de CO utilizando catalisadores Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃. **Revista Matéria**, v. 26, n. 2, 2021.
- SHAHEEN, A. *et al.* Assessing the potential of different nano-composite (MgO, Al₂O₃-CaO and TiO₂) for efficient conversion of *Silybum eburneum* seed oil to liquid biodiesel. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 511-521, 2018.
- STEFANIDIS, G. D. *et al.* A helicopter view of microwave application to chemical processes: reactions, separations, and equipment concepts. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 30, n. 3, p. 233-259, 2014.
- SINGH; S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 200-216, 2010.
- SIVARAMAKRISHNAN, R.; INCHAROENSAKDI, A. Microalgae as feedstock for biodiesel production under ultrasound treatment – A review. **Bioresource Technology**, v. 250, p. 877-887, 2018.

SOSNA, B.; KORUP, O.; HORN, R. Probing local diffusion and reaction in a porous catalyst pellet. **Journal of Catalysis**, v. 381, p. 285-294, 2020.

SRIPINUN, S. *et al.* Design of hybrid pellet catalysts of WO₃/Si-Al and PtIn/hydrotalcite via dehydrogenation and metathesis reactions for production of olefins from propane. **Chemical Engineering Science**, v. 229, p. 116025, 2021.

STAMENKOVIĆ, O. S.; VELIČKOVIĆ, A. V.; VELJKOVIĆ, V. B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. **Fuel**, v. 90, n. 11, p. 3141-3155, 2011.

SUPPES, G. J. *et al.* Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 257, n. 2, p. 213-223, 2004.

SYAFIUDDIN, A. *et al.* The current scenario and challenges of biodiesel production in Asian countries: A review. **Bioresource Technology Reports**, v. 12, p. 100608, 2020.

TALEBIAN-KIAKALAEH, A.; AMIN, N. A. S.; MAZAHERI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v. 104, p. 683-710, 2013.

THANGARAJ, B. *et al.* Catalysis in biodiesel production – a review. **Clean Energy**, v. 3, n. 1, p. 2-23, 2019.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

VASIĆ, K. *et al.* Biodiesel Production Using Solid Acid Catalysts Based on Metal Oxides. **Catalysts**, v. 10, n. 2, p. 237, 2020.

WANG, Z. *et al.* Ultrasonic-assisted hydrothermal synthesis of cobalt oxide/nitrogen-doped graphene oxide hybrid as oxygen reduction reaction catalyst for Al-air battery. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 72, p. 105457, 2021.

- WEI, J.; WANG, Y. Effects of biodiesels on the physicochemical properties and oxidative reactivity of diesel particulates: A review. **Science of The Total Environment**, v. 788, p. 147753, 2021.
- WORANUCH, W. *et al.* Fine-tuned fabrication parameters of CaO catalyst pellets for transesterification of palm oil to biodiesel. **Fuel**, v. 323, p. 124356, 2022.
- YAMSUB, A.; KAEWCHADA, A.; JAREE, A. Pork lard conversion to biodiesel using a microchannel reactor. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 31, p. 2170-2176, 2014.
- YANG, H. J. *et al.* Characterization of micromixing efficiency in rotating packed beds by chemical methods. **Chemical Engineering Journal**, v. 121, n. 2-3, p. 147-152, 2006.
- YANG, H. J. *et al.* Micromixing efficiency in a rotating packed bed: experiments and simulation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 20, p. 7730-7737, 2005.
- YANG, Q. *et al.* MoO₃-SnO₂ catalyst prepared by hydrothermal synthesis method for dimethyl ether catalytic oxidation. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 47, n. 8, p. 934-941, 2019.
- YANG, K. *et al.* Micromixing efficiency of rotating packed bed with premixed liquid distributor. **Chemical Engineering Journal**, v. 153, n. 1-3, p. 222-226, 2009.
- YAN, S. *et al.* Advancements in heterogeneous catalysis for biodiesel synthesis. **Topics in Catalysis**, v. 53, p. 721-736, 2010.
- YUAN, H.; YANG, B. L.; ZHU, G. L. Synthesis of biodiesel using microwave absorption catalysts. **Energy Fuels**, v. 23, n. 1, p. 548-552, 2009.

YU, C. H.; CHENG, H. H.; TAN, C. S. CO₂ capture by alkanolamine solutions containing diethylenetriamine and piperazine in a rotating packed bed. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v. 9, p. 136-147, 2012.

ZHANG, Y. *et al.* Synthesis of the SrO–CaO–Al₂O₃ trimetallic oxide catalyst for transesterification to produce biodiesel. **Renewable Energy**, v. 168, p. 981-990, 2021.

ZHOU, R. *et al.* Facile synthesis of multi-layered nanostructured Ni/CeO₂ catalyst plus in-situ pre-treatment for efficient dry reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 316, p. 121696, 2022.

ZHU, Z. *et al.* Soybean biodiesel production using synergistic CaO/Ag nano catalyst: Process optimization, kinetic study, and economic evaluation. **Industrial Crops and Products**, v. 166, p. 113479, 2021.