

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

**DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS PARA A
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES E
DE BIODIESEL**

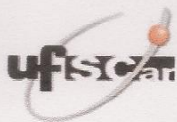
Alexandra Mary Gonçalves

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
DOUTOR(A) EM CIÊNCIAS, área
de concentração: QUÍMICA
ANALÍTICA.

Orientadora: Prof.^a Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira

Coorientador: José Mansur Assaf

**São Carlos - SP
2017**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Alexandra Mary Gonçalves, realizada em 08/06/2017:

Profa. Dr^a. Ana Rita de Araujo Nogueira
Embrapa

Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira
UFSCar

Prof. Dr. Mario Henrique Gonzalez
UNESP

Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro
UNESP

Profa. Dra. Leticia Ledo Marciniuk
UTFPR

*“Na vida, nada deve ser temido.
Apenas compreendido.”*

(Marie Curie)

*Dedico este trabalho à minha
filha amada Ane Caroline.
Aos meus familiares que apoiaram
e incentivaram a minha caminhada.
À minha inesquecível mãe Marli
(in memoriam).*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela contínua presença e me capacitar a realizar tudo o que me proponho a fazer. Por ser fonte de luz, proteção e força nos momentos difíceis.

À minha filha amada Aninha pelo amor, carinho, companheirismo, descontração e compreensão nos momentos de ausência. Aos meus pais Marli (*in memoriam*) e Osvaldo pelos valores e ensinamentos depositados nas fases iniciais de minha vida. Aos meus irmãos Alessandro (*in memoriam*) e Leônadas, primos e tios pela convivência. À minha avó Maria e tia Tereza pelo carinho, apoio e auxílio no decorrer da vida. À todos de minha família que fazem parte de minha vida.

À Prof.^a Dra. Ana Rita A. Nogueira pela sua preciosa orientação, compreensão, confiança, apoio e amizade. Pelos valiosos ensinamentos e conselhos. Pela paciência e por acreditar em mim e aceitar os desafios propostos.

Ao Prof. Dr. José Mansur Assaf pelas orientações, colaboração, confiança e apoio no decorrer do trabalho.

À Prof. Dra. Renata Aquino B. Lima-Corrêa pelo apoio, discussões e participação em parte do trabalho.

Aos professores Dr. Joaquim A. Nóbrega e Dr. Edenir R. P. Filho pela amizade, apoio e sugestões.

Aos amigos do Grupo de Análise Instrumental Aplicada (GAIA): Alex, Aline, Amanda, Ariane Isis, Ana Beatriz, Ariane Neiva, Caio, Carlos Eduardo, Caroline, Daniel, Diêgo, Fabio, Felipe, Fernanda, Jeyne, Juan, Julymar, Legna, Lucas, Marcelo, Marco Aurélio, Matheus, Mayumi, Raquel, Thiago, Tiago e Vinícius, pelas sugestões e colaborações. Também a todos os amigos ex GAIA com os quais eu convivi. À Natividade pela colaboração. Ao Marco Aurélio pelo auxílio com análises de fluorescência e à Elaine pelo apoio com análises de

infravermelho. À Química do laboratório, Dra. Lucimar pela atenciosidade e apoio técnico.

Aos colegas e professores do grupo de Catálise do DEQ (LabCat). Em especial à pesquisadora Dra. Cristiane Pereira pela amizade, apoio e sugestões. Ao William pelos ensinamentos e auxílio com o refinamento de Rietveld.

A todos os servidores do Departamento de Química da UFSCar, em especial às secretárias do Programa de Pós-Graduação em Química: Ariane, Cristina e Luciani por todo suporte.

Aos colegas servidores, docentes e técnico-administrativos do Departamento de Engenharia Química da UFSCar por todo o apoio. Em especial ao Rômulo pelo auxílio com análises de termogravimetria e ao Oscar e Eudoro pelo auxílio na construção do sistema RPB+MW. Às amigas e colegas de trabalho Alyne e Thaís pela amizade, convivência, boas conversas e sugestões.

Aos funcionários da Embrapa Pecuária Sudeste e da Embrapa Instrumentação. À Viviane Soares pelo auxílio com análises de microscopia.

Aos Departamentos de Química e de Engenharia Química da UFSCar, ao Programa de Pós-graduação em Química, Embrapa Pecuária Sudeste e Embrapa Instrumentação por permitir o desenvolvimento dessa pesquisa e proporcionar toda infraestrutura necessária.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Minha eterna gratidão.

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BEC	Concentração equivalente ao sinal de fundo
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CRMs	Materiais de referência certificados
DRX	Difratometria de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
DTP-CO ₂	Dessorção de CO ₂ à temperatura programada
FAAs	Ácidos graxos livres
FAEEs	Ésteres etílicos de ácidos graxos
FAMEs	Ésteres metílicos de ácidos graxos
FT-IR	Espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier
GC-FID	Cromatografia gasosa com detecção por ionização na chama
GSAS	General Structure Analysis System
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente
ICP-AES	Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IR	Infravermelho
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada

JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
MEV-FEG	Microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão em campo
MIP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas
MP-AES	Espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas
MW	Micro-ondas (microwave)
PTFE	Politetrafluoretileno
REEs	Elementos terras raras
RPB	Reator rotativo de leito empacotado
RSD	Desvio padrão relativo
S_{BET}	Área superficial específica
SBR	Razão sinal analítico / sinal de fundo
TCD	Detector de condutividade térmica
TFM	Polietileno modificado
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica
TG-DTA	Curvas termogravimétrica - térmica diferencial
WD-XRF	Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - Parâmetros operacionais dos equipamentos de ICP OES para análise elementar nos óxidos digeridos e nos lixiviados.	32
TABELA 4.2 - Parâmetros operacionais do MIP OES para análise elementar nos óxidos digeridos.	33
TABELA 4.3 - Programa de aquecimento empregado na digestão ácida dos catalisadores por radiação micro-ondas.	38
TABELA 5.1 - Concentração percentual em massa (% m/m, média \pm desvio padrão, n = 3) nos óxidos digeridos com M1 e M2 determinados por MIP OES.	51
TABELA 5.2 - Percentual mássico determinado por ICP OES (% m/m, média \pm desvio padrão, n = 3) dos elementos químicos nos óxidos sintetizados e decompostos com o emprego da mistura M1.....	51
TABELA 5.3 - Recuperação (%) obtida para os óxidos sintetizados em comparação aos valores teóricos, após decomposição por radiação micro-ondas e emprego da mistura M1 determinados por ICP OES e MIP OES.	53
TABELA 5.4 - Percentual mássico (% m/m, média \pm desvio padrão, n = 3) dos elementos químicos nos óxidos determinados por WD-XRF.....	53
TABELA 5.5 - Comparação dos teores elementares determinados por diferentes técnicas.	54
TABELA 5.6 - Dados e parâmetros de latência referentes às fichas cristalográficas padrão de referência.	58
TABELA 5.7 - Resultados obtidos com o emprego do refinamento de Rietveld.	58
TABELA 5.8 - Área superficial específica, tamanho dos poros e de cristalito determinados para os catalisadores sintetizados.	62
TABELA 5.9 - Densidade de sítios básicos (nb) dos óxidos tipo perovskita CaZrO_3 , Li_2ZrO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,6}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_3$	73
TABELA 5.10 - Teores elementares (mg/kg) nos líquidos reacionais após cada ciclo.	84
TABELA 5.11 - Avaliação do sistema RPB + MW na produção de biodiesel. .	94

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Ciclo fechado de carbono com o consumo de biodiesel.....	7
FIGURA 2.2 - Equação geral de transesterificação.....	8
FIGURA 2.3 – Esquema de estrutura cristalina perovskita ABO_3 . a) estrutura ortorrômbica de $CaTiO_3$ na forma de poliedros; b) estrutura cúbica ideal. (Fonte: acervo pessoal; ilustração (a) feita com modificação em base de dados do programa Diamond 3.2, referente a ficha ICSD 62149).....	14
FIGURA 2.4 - Principal estrutura de um RPB.....	25
FIGURA 4.1 – Equação geral de reação representando formação de zirconato de cálcio pelo método de combustão.	35
FIGURA 4.2 - Reação de transesterificação modelo.....	38
FIGURA 4.3 - Sistema reacional contendo 6 semi-reatores de 20 mL	39
FIGURA 4.4 - Esquema de RPB com suas dimensões reais	43
FIGURA 4.5 - Esquema do Sistema RPB + MW.....	44
FIGURA 5.1 - Sequência de etapas na formação de Li_2ZrO_3 por reação de combustão.....	47
FIGURA 5.2 - Difratomogramas de raios X dos catalisadores sintetizados, com os respectivos difratogramas de referência à direita.....	56
FIGURA 5.3 - Gráficos de Rietveld para $CaZrO_3$ e $CaLiZrO_3$	60
FIGURA 5.4 - Gráfico de Rietveld para Li_2ZrO_3	61
FIGURA 5.5 - Micrografias obtidas por MEV-FEG para os diferentes óxidos. (a) $CaZrO_3$; (b) $Ca_{0,9}Li_{0,6}Zr_{0,9}O_3$; (c) Li_2ZrO_3	64
FIGURA 5.6 – Curvas TG-DTA para solução precursora de Li_2ZrO_3	66
FIGURA 5.7 – Curvas TG-DTA para solução precursora de $CaLiZrO_3$	66
FIGURA 5.8 - Curvas TG-DTA para os óxidos. a) $CaLiZrO_3$; b) Li_2ZrO_3	68
FIGURA 5.9 - Espectros FT-IR dos óxidos sintetizados.....	69
FIGURA 5.10 - Dessorção de CO_2 à temperatura programada (DTP- CO_2).	72
FIGURA 5.11 – Cromatograma típico obtido na reação de transesterificação entre acetato de metila e etanol.	74

FIGURA 5.12 - Atividade catalítica de zirconato de cálcio e zirconato de cálcio e lítio na reação de transesterificação (a 50°C por 30 min com razão éster/álcool 1:6).....	75
FIGURA 5.13 - Estudo cinético da reação de transesterificação (a 50°C com razão éster/álcool 1:6) para o catalisador CaLiZrO_3 e avaliação da contribuição homogênea (remoção de catalisador após 5 min).	77
FIGURA 5.14 - Estudo da razão éster/etanol para o catalisador CaLiZrO_3 na reação de transesterificação modelo.....	78
FIGURA 5.15 - Estabilidade dos óxidos (6 ciclos reacionais com reuso do catalisador a 50 °C por 30 min).....	79
FIGURA 5.16 - Avaliação de preparo de CaLiZrO_3 antes de cada ciclo reacional. a) com secagem de catalisador; b) sem secagem de catalisador.	81
FIGURA 5.17 - Avaliação de preparo de Li_2ZrO_3 antes de cada ciclo reacional. a) com secagem de catalisador; b) sem secagem de catalisador.	82
FIGURA 5.18 – Cromatograma obtido para mistura de ésteres etílicos em biodiesel de óleo de soja com base em metodologia EN14103.....	86
FIGURA 5.19 - Estudo da razão molar óleo/álcool por 3 ciclos reacionais.....	87
FIGURA 5.20 - Sistema de MW + RPB e seus aparatos para a produção de biodiesel em fluxo contínuo.	89
FIGURA 5.21 - Parte interna do forno com RPB, tubos injetores e funil de coleta.	90
FIGURA 5.22 – RPB em teflon. a) sem tampa; b) com tampa; c) visão superior interna;.....	91
FIGURA 5.23 - Vista superior do leito esquematizando mistura de reagentes..	92

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS PARA A SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES E DE BIODIESEL. Catalisadores básicos nanométricos do tipo ABO_3 foram sintetizados pelo método de combustão em solução de nitrato- β -alanina. Os pós dos catalisadores foram formados por autocombustão em tempos de até 5 min e demonstraram alta cristalinidade e fase única, sem necessidade da etapa de calcinação. Análises de DRX mostraram que os óxidos de cálcio formados ($CaZrO_3$ e $Ca_{0,9}Li_{0,6}Zr_{0,9}O_3$) apresentam estrutura perovskita com sistema ortorrômbico, enquanto que para o óxido Li_2ZrO_3 foi observada uma estrutura monoclinica, resultados avaliados com o refinamento de Rietveld. Diferentes técnicas foram empregadas para a caracterização dos catalisadores (MEV-FEG, TPD- CO_2 , TGA, fisissorção de N_2 (BET), ICP OES, MIP-OES, WD-XRF e FT-IR). Foram realizados diferentes métodos de decomposição ácida, em substituição ao emprego de HF, para análise elementar dos óxidos. Com recuperação obtida entre 92 e 101%, com baixos desvios e LOQs. A atividade catalítica dos materiais foi testada na reação de transesterificação etílica com acetato de metila (reação modelo). $Ca_{0,9}Li_{0,6}Zr_{0,9}O_3$ foi o óxido mais ativo, atingindo 92% de conversão em acetato de etila, seguido pelo Li_2ZrO_3 , com 64% de conversão. O $CaZrO_3$ apresentou atividade catalítica desprezível. Testes de reuso dos catalisadores contendo Li indicaram conversão média de cerca de 50% até o 6º reuso. A incorporação de Li ao zirconato produziu alterações texturais e de propriedades básicas, resultando catalisadores mais eficientes e promissores para a transesterificação. O $Ca_{0,9}Li_{0,6}Zr_{0,9}O_3$, também foi avaliado na reação com óleo de soja para produzir biodiesel, com rendimento de 60% m/m para condições amenas de reação (razão molar óleo/etanol 1:12 e 50°C por 30 min). Embora tenha sido detectada lixiviação de íons metálicos dos materiais mais ativos, não foi observada reação em fase homogênea. Um sistema composto por reator rotativo e micro-ondas (RPB + MW) foi desenvolvido para

a produção contínua de biodiesel com reação instantânea de transesterificação etílica sob catálise heterogênea. Teor de ésteres totais de 19% foi obtido com um tempo de apenas 1 minuto de coleta de produtos, demonstrando ser um sistema promissor para a aplicação proposta.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF PROCEDURES FOR SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CATALYSTS AND BIODIESEL. ABO_3 basic catalysts were synthesized by the nitrate- β -alanine solution combustion method. The catalysts powders were produced by self-combustion in times up to 5 min, presenting high crystallinity and single-phase, without the calcination step. XRD analyses showed that the produced calcium oxides ($CaZrO_3$ and $Ca_{0.9}Li_{0.6}Zr_{0.9}O_3$) presented perovskite structure with the orthorhombic system, whereas a monoclinic structure was observed for Li_2ZrO_3 oxide, results confirmed with the Rietveld refinement. Different techniques were used to characterize the catalysts, such as MEV-FEG, TPD- CO_2 , TGA, N_2 (BET), ICP OES, MIP-OES, WD-XRF and FT-IR. Different methods of acid decomposition were employed, instead of HF, for elemental analysis of the oxides. Recovery values were observed between 92 and 101%, with low deviations and LOQs. The catalytic activity of the synthesized materials was tested by the reaction of ethyl transesterification with methyl acetate (model reaction). The $Ca_{0.9}Li_{0.6}Zr_{0.9}O_3$ was the most active oxide, reaching 92% conversion to ethyl acetate, followed by oxide Li_2ZrO_3 , with 64% conversion. The $CaZrO_3$ had negligible catalytic activity. Reagent tests of Li-containing catalysts indicated average conversion of about 50% up to the 6^o recycle. The Li incorporation to zirconate produced changes in the textural and basic properties, resulting in more efficient and promising catalysts for the transesterification. The $Ca_{0.9}Li_{0.6}Zr_{0.9}O_3$ was also evaluated in the oil transesterification reaction for biodiesel production, with a yield of 60% m/m under mild reaction conditions (molar ratio 1:12 oil/ethanol and 50 °C for 30 min). Although the metallic ions leaching from the most active materials has been detected, no reaction was observed in the homogeneous phase. A system composed of a rotating packed bed reactor and a microwave oven (RPB + MW) was developed for the continuous flow biodiesel production by the ethylic

transesterification instant reaction under heterogeneous catalysis. Total ester content of 19% was obtained with 1 min of product collect time, demonstrating a promising system for the proposed application.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	2
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 – Aspectos relacionados ao biodiesel.....	6
2.2 - Catálise heterogênea para a síntese de biodiesel	10
2.3 – Perovskitas: características e método de preparação	13
2.4 – Decomposição ácida de óxidos de zircônio	17
2.5 – Diferentes processos para síntese de biodiesel.....	21
2.5.1 – Emprego de radiação micro-ondas	21
2.5.2 – Emprego de reator rotativo de leito empacotado (RPB) e sistemas em fluxo contínuo.....	25
3 - OBJETIVOS	29
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 – Instrumentação e condições experimentais	31
4.2 - Reagentes e soluções.....	33
4.3 – Procedimentos experimentais.....	34
4.3.1 – Síntese de catalisadores por reação de combustão	34
4.3.2 – Caracterização de catalisadores.....	35
4.3.3 – Decomposição ácida de óxidos mistos e determinação elementar ...	37
4.3.4 – Testes catalíticos na reação de transesterificação	38
4.3.5 - Avaliação catalítica na reação de transesterificação etílica com óleo de soja.....	41
4.3.6 – Montagem de sistema micro-ondas caseiro equipado com reator rotativo de leito fixo (RPB)	42
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.2 – Síntese de óxidos do tipo ABO_3 por reação de combustão.....	47
5.3 – Caracterização de catalisadores.....	48
5.3.1 – Avaliação de procedimentos de decomposição ácida de óxidos por radiação micro-ondas para determinação elementar	48
5.3.2 - Avaliação das propriedades físico-químicas texturais e estruturais dos catalisadores	55
5.4 – Testes catalíticos para a reação de transesterificação	74
5.4.1 – Transesterificação com óleo de soja.....	85
5.5 - Montagem de sistema com radiação micro-ondas equipado com reator rotativo de leito fixo (MW + RPB)	88
6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	96
6.1 - Conclusões	96
6.2 - Perspectivas: Sugestões para trabalhos futuros	99
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1 - INTRODUÇÃO

Mediante a crescente demanda de fontes energéticas e a escassez de combustíveis fósseis são necessários estudos acerca do desenvolvimento de biocombustíveis provenientes de fontes renováveis, sendo que o biodiesel apresenta características que o qualificam como alternativa viável ao uso do diesel combustível. O biodiesel é um combustível biodegradável, de fonte renovável e não tóxico, que se apresenta como uma importante alternativa ao uso de diesel de petróleo, com menor emissão de poluentes, mostrando-se como uma boa opção para obtenção de energia de forma sustentável, econômica, social e ambientalmente correta^(1,2).

Conforme a Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014, “Biodiesel é combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida em Regulamento Técnico”⁽³⁾. A Lei nº 11.097/2005 introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, devendo ser adicionado ao óleo diesel em proporção definida. Inicialmente, a mistura legalmente obrigatória era de 2 % de biodiesel adicionado ao diesel (denominado B2) em todo o território nacional. Esse percentual tem sido gradualmente ampliado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), sendo que atualmente o valor adicionado de biodiesel ao diesel deve ser de 8 %. Até o ano de 2019 ficou estabelecido que o percentual deverá chegar a 10 %⁽⁴⁾.

Esse biocombustível é obtido por reação de transesterificação de triglicerídeos de óleos vegetais ou gorduras animais com álcoois de cadeia curta, como metanol e etanol, em presença de catalisadores^(5,6). A síntese de biodiesel através da transesterificação etílica tem despertado interesse em detrimento à metílica devido ao fato do etanol ser proveniente de fonte renovável e não tóxico⁽²⁾. Além disso, o Brasil é um dos maiores produtores mundiais desse álcool,

ficando atrás somente dos Estados Unidos. Em contrapartida, o uso de etanol leva a misturas mais difíceis de separar e os rendimentos habitualmente são menores em relação aos obtidos na metanólise, uma vez que íon metóxido é mais reativo que o etóxido⁽⁷⁾.

A produção industrial de biodiesel tipicamente emprega catálise básica homogênea, utilizando alcóxidos ou hidróxido de sódio ou de potássio em presença de metanol^(8,9), principalmente por promoverem com eficácia a reação de transesterificação a temperaturas relativamente baixas⁽¹⁰⁾. Porém, um inconveniente considerável no uso desses catalisadores é a possível formação de emulsões e saponificação, resultando em uma mistura complexa e de difícil separação^(9,11). Em virtude da possibilidade de reuso do catalisador e simplificação das etapas de purificação do biodiesel, vários estudos têm dado enfoque à catálise heterogênea⁽¹⁰⁻¹²⁾.

Óxidos de metais alcalino-terrosos têm recebido destaque por demonstrarem insolubilidade nas misturas reacionais e menor corrosão. No entanto, óxidos simples como o CaO apresentam atividade catalítica relativamente baixa em comparação à obtida no processo homogêneo atual, além da possibilidade de reagirem com CO₂ e água da atmosfera, ocasionando desativação catalítica⁽¹³⁾. Neste contexto, o uso de óxidos metálicos mistos mostra-se como uma alternativa para alterar a força básica, melhorando a atividade e a estabilidade dos óxidos metálicos simples⁽¹⁴⁾. Dentre os óxidos multimetálicos com possível aplicabilidade na transesterificação estão as perovskitas do tipo ABO₃, onde A pode ser um metal alcalino-terroso, alcalino ou terra rara e B representa um metal de transição. Esses compostos possuem boa versatilidade, podendo ter sua atividade altamente melhorada através de substituições parciais nos sítios A e/ou B com pequenas alterações em sua estrutura⁽¹⁵⁾.

Alguns trabalhos têm demonstrado ainda que a incorporação de lítio a óxidos promove a elevação do caráter básico e, como consequência, um

aumento no desempenho catalítico dos materiais em reações catalisadas por base, como é o caso da transesterificação⁽¹⁶⁻¹⁸⁾.

A síntese do biodiesel envolvendo fontes de aquecimento alternativas, como radiação micro-ondas, pode ser realizada levando a um menor tempo de reação^(19,20) e possivelmente em maior conversão dos triglicerídeos em ésteres alquílicos. A produção de biodiesel em fluxo contínuo é interessante para aumentar a produtividade e reduzir tempo e custo dos processos. Alguns autores têm aplicado efetivamente o reator rotativo de leito empacotado (sigla RPB – do inglês *rotating packed bed*) em reação de transesterificação com metanol sob catálise homogênea⁽²¹⁾. No entanto, sua funcionalidade em reações sob catálise heterogênea ainda é um desafio que necessita maiores estudos.

Diante do exposto, nesta tese é proposta a avaliação da atividade catalítica e a estabilidade de óxidos mistos do tipo ABO_3 sintetizados pelo método de combustão. Além disso, foi verificada a viabilidade do emprego de óxidos do tipo perovskita a base de cálcio e lítio na produção de biodiesel por reação de transesterificação etílica, com o desenvolvimento de metodologia apropriada para caracterização elementar dos materiais sintetizados. Por fim, é proposto o desenvolvimento de um sistema que promova a obtenção de produtos com alto rendimento em curto tempo de reação.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Aspectos relacionados ao biodiesel

A alta demanda de energia na atualidade e os problemas ambientais ocasionados pela queima de combustíveis fósseis tem tornado essencial a busca por fontes renováveis de energia. Uma boa alternativa para esses impasses deve ser tecnicamente viável, economicamente competitiva e ambientalmente aceitável. O biodiesel apresenta características satisfatórias em alternativa ao combustível fóssil diesel, principalmente do ponto de vista ambiental, sendo biodegradável e não tóxico, além de apresentar menores perfis de emissão de poluentes em relação ao diesel de petróleo⁽¹⁾.

As emissões de gás carbônico no ciclo de vida do biodiesel são menores do que para o diesel fóssil. Considerando-se um motor de ônibus, por exemplo, a utilização do B100 reduz as emissões líquidas em 78,45%, quando comparado ao diesel de petróleo. Assim, o uso do biodiesel em ônibus urbanos é uma estratégia vantajosa para reduzir emissões de poluentes em áreas urbanas⁽²²⁾. As vantagens ambientais do biodiesel em relação ao diesel de petróleo são decorrentes principalmente do estabelecimento do ciclo fechado do carbono, onde a planta a ser utilizada como matéria-prima absorve o CO₂ liberado na queima do biocombustível nos motores⁽²³⁾. Assim, o CO₂ produzido com a combustão é quase que totalmente fixado durante o cultivo de oleaginosas. A Figura 2.1 ilustra um ciclo fechado de carbono na queima de biodiesel.

Além disso, para que um biocombustível seja considerado viável ambientalmente, é necessário que supra a demanda de combustível fóssil, considerando sua eficiência energética. Dessa forma, dois fatores são primordiais, tais como o custo econômico e o balanço energético⁽²⁴⁾. Gazzoni et al. obtiveram balanço de 1:3,95 e 1:2,9 para biodiesel de soja e de canola, respectivamente⁽²²⁾.

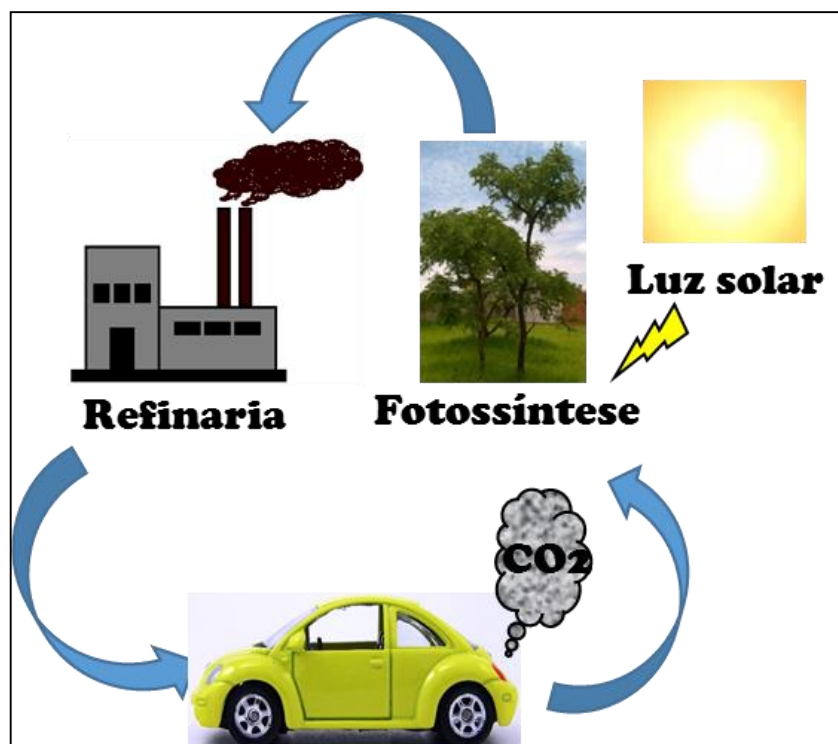


FIGURA 2.1 - Ciclo fechado de carbono com o consumo de biodiesel. (Fonte: acervo pessoal).

A reação de transesterificação de triglicerídeos de óleos e gorduras, empregando alcoóis primários de cadeia curta é amplamente aplicada para obtenção de biodiesel, além de fornecer o glicerol como coproduto. Dentre os alcoóis mais utilizados para esse fim estão o metanol e o etanol, sendo o metanol mais empregado comercialmente, devido ao fato de ser mais reativo, implicando em menor tempo de reação a menores temperaturas. No entanto, o metanol residual pode causar corrosão e reduzir o ponto de fulgor e a lubricidade do biodiesel⁽²⁵⁻²⁷⁾. Ao passo que, o etanol apresenta atoxicidade, além de ser renovável e de produção bem estabelecida no Brasil, fornecendo um biodiesel de maior lubricidade em comparação ao obtido com metanol. Porém, uma desvantagem no seu uso é a promoção de maior dispersão do glicerol no produto formado, dificultando sua separação⁽²⁶⁾.

A reação de transesterificação, também chamada de alcoólise, envolve a substituição de grupos carboxila da molécula de triglicerol por grupos

hidroxila de álcool de cadeia curta, utilizado como agente de transesterificação, levando à formação de ésteres de alquila e glicerol, conforme equação geral representada na Figura 2.2, na qual a reação estequiométrica envolve um mol de triglicerídeo com três mols de álcool para produzir três mols de alquil éster (biodiesel) e um mol de glicerol^(5,28). Porém, um aumento dessa razão molar 3:1 de álcool e óleo é necessário para promover o deslocamento do equilíbrio químico no sentido de formação dos produtos (ésteres de ácidos graxos). Habitualmente tem sido utilizado um excesso de álcool em proporções de 6:1 ou 12:1⁽²⁷⁾.

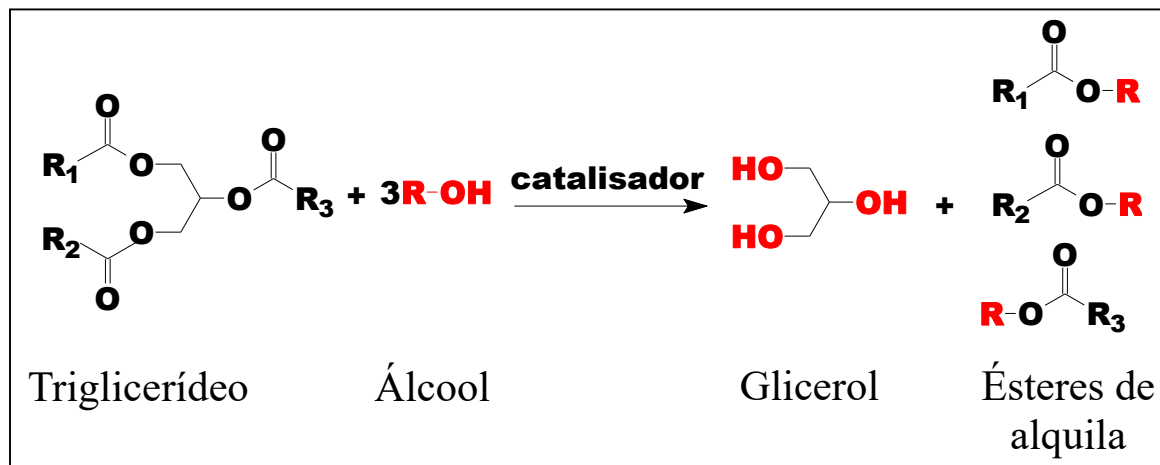


FIGURA 2.2 - Equação geral de transesterificação. (Fonte: acervo pessoal)

Esse processo é realizado em presença de catalisador, que pode ser ácido, básico ou enzimático. O mais empregado envolve a catálise homogênea alcalina, como os alcóxidos e hidróxidos de potássio ou de sódio, proporcionando maiores rendimentos em menor tempo⁽²⁵⁾. Porém, um inconveniente no uso desses catalisadores é a possível ocorrência do fenômeno de saponificação, reduzindo o rendimento. Tipicamente, a presença de ácidos graxos livres (FAAs) leva à formação de sal sódico de ácido graxo e água, ou metanol quando utilizado o metóxido de sódio, resultando em uma mistura complexa e de difícil separação contendo ácidos graxos livres, sabão, mono e diacilglicerídeos, biodiesel, glicerol, água e/ou metanol⁽²⁹⁾. Sendo assim, diversos pesquisadores têm dado enfoque ao

estudo de catalisadores heterogêneos que contornam tais eventualidades e facilitam os processos de purificação dos produtos, tornando possível o reaproveitamento do catalisador.

Os catalisadores convencionalmente empregados na reação podem ser classificados como ácidos ou alcalinos. O tipo de catálise a ser selecionado depende, principalmente, das características da matéria-prima empregada. Fazendo um comparativo geral entre catálise homogênea básica e ácida, a primeira apresenta vantagens que a tornam mais utilizada na produção industrial de biodiesel, uma vez que catalisadores básicos promovem reação mais rápida com maiores rendimentos e sob condições mais brandas, portanto com menor custo energético. Porém, seu emprego é pouco eficiente com matéria-prima de alto teor de acidez como sebo bovino e óleos residuais. Além disso, é suscetível ao fenômeno de saponificação, levando a difícil separação de fases e à necessidade de várias etapas de purificação.

Em contrapartida, a catálise ácida possibilita a realização de reações simultâneas de transesterificação e esterificação, possibilitando aplicação com amostras de baixo custo e alto teor de ácidos graxos. Porém, além de demandar maior energia, ou seja, altas temperaturas, provoca maior corrosão, ocasionando maior custo na construção e manutenção de plantas industriais^(1,10). Avaliando-se os mecanismos e etapas reacionais, a diferença entre atividade catalítica ácida e básica na reação de transesterificação é devida, principalmente, à formação de espécies eletrofílicas contra a formação de espécies fortemente nucleofílicas, respectivamente^(28,29). Assim, a catálise alcalina atua em uma rota direta comparando-se com catálise ácida, onde numa primeira etapa há ocorrência da protonação do grupo carbonílico, para posteriormente ser atacado nucleofílicamente pelas moléculas de álcool, que atuam como agentes de transesterificação⁽²⁸⁾. Os catalisadores habitualmente empregados na alcoólise ácida, são os ácidos de Brønsted-Lowry, como os ácidos sulfúrico e sulfônico⁽²⁷⁾.

2.2 - Catálise heterogênea para a síntese de biodiesel

Devido aos inconvenientes já mencionados para a catálise homogênea, o alto consumo de energia e o custo de separação do catalisador do meio reacional são fatores que levam ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a síntese de biodiesel, embora apresentem menor atividade e requeiram condições mais drásticas de reação. Dessa forma, é imprescindível conhecer suas propriedades para entender melhor a correlação entre atividade catalítica e força ácida e básica.

Um dos principais problemas dos catalisadores heterogêneos é a sua desativação com o tempo, devido a alguns fenômenos, como envenenamento, coque, sinterização e lixiviação⁽¹⁰⁾. A síntese de biodiesel é principalmente afetada pelo tipo de catalisador, razão molar óleo/álcool, temperatura de reação e impurezas residuais, como os ácidos graxos livres. Nesse contexto, a seleção do catalisador é a primeira etapa a se definir num sistema de transesterificação⁽¹⁴⁾.

Diversos catalisadores heterogêneos têm sido reportados para a reação de transesterificação, tais como zeólitas, heteropoliácidos, zircônia sulfatada, resinas de troca iônica, ácidos sulfônicos imobilizados, complexos de cianeto de metal duplo, hidrotalcitas, sais metálicos imobilizados/insolúveis, bases orgânicas imobilizadas, enzimas, alcóxidos de metais alcalino-terrosos, óxidos metálicos mistos, óxidos básicos suportados em material de alta área superficial, óxidos básicos, líquidos iônicos, ácidos e bases orgânicas, hidróxidos lamelares e carboxilatos lamelares^(10,27). A atividade catalítica destes materiais pode ser atribuída aos sítios ácidos de Brønsted-Lowry, pela sua capacidade de protonar a carbonila dos ácidos graxos formando carbocátions suscetíveis ao ataque nucleofílico de álcoois. E/ou ainda, pode ser devida a sítios ácidos ou básicos de Lewis⁽²⁷⁾.

Dentre os óxidos básicos, destacam-se os formados por metais alcalino terrosos à base de Ca, por serem relativamente de baixo custo, exibindo

baixa solubilidade em metanol⁽¹⁰⁾. Alguns trabalhos investigam a eficiência de CaO, que tem demonstrado boa atividade catalítica, porém com limitações de estabilidade. Dessa forma, nota-se a relevância em estudar óxidos básicos multimetálicos contendo Ca. Catalisadores básicos magnéticos nanométricos a base de Ca foram preparados a partir de CaO e Fe₃O₄, com o emprego de carbonato de sódio e hidróxido de sódio como precipitantes, levando a formação de Ca₂Fe₂O₅, que demonstraram taxas de recuperação e atividade melhores na reação de transesterificação, em comparação ao óxido básico CaO⁽³⁰⁾.

Óxidos do tipo perovskita ABO₃ possuem a capacidade de acomodar uma variedade de íons de diferentes valências, com alta condutividade eletrônica e mobilidade de oxigênio, apresentando boa estabilidade térmica. Há possibilidade dos íons serem parcialmente substituídos, levando a uma gama de materiais com propriedades catalíticas diferentes. Assim, variando-se a substituição dos íons A e B, pode se mudar fortemente a estabilidade e a atividade do catalisador formado⁽³¹⁾. Dados da literatura mostram que há poucas pesquisas direcionadas a avaliar a atividade desse tipo de material na reação de transesterificação e produção de biodiesel.

Em pesquisa realizada por Kawashima et al.⁽³²⁾ foram investigados catalisadores básicos heterogêneos contendo bário, cálcio, magnésio ou lantânio, do tipo ABO₃, na transesterificação metanólica de óleo de colza. Os autores observaram que os óxidos contendo cálcio, dentre eles o CaZrO₃, apresentaram boa atividade e estabilidade catalítica⁽³²⁾.

Uma nova fase de CaZrO₃, formada por CaO-ZrO₂ sintetizada por reação de combustão com nitrato e ureia foi empregada na produção de biodiesel a partir de óleo de soja com metanol (razão molar igual a 1:25 e 65°C). Os resultados mostraram que com o aumento da razão molar Ca/Zr houve um aumento da atividade catalítica, que foi associado ao maior número de sítios básicos na superfície dos catalisadores⁽³³⁾.

Óxido do tipo perovskita de estrutura ortorrômbica, $\text{Na}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3$, foi obtido por síntese hidrotérmica alcalina e investigado na produção de biodiesel (condições otimizadas: razão óleo/metanol de 1:36; $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ e 8h de reação), resultando em um rendimento elevado e igual a 93%⁽³⁴⁾.

Em recente pesquisa, Kesić et al.⁽³⁵⁾ avaliaram a performance catalítica de perovskitas de fase única CaZrO_3 , CaTiO_3 , CaMnO_3 e $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ na transesterificação metanólica de óleo de girassol. Esses catalisadores foram preparados pela calcinação de misturas estequiométricas de $\text{CaCO}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{CaCO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{CaCO}_3\text{-MnO}_2$ e $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sob condições brandas de reação (razão molar metanol/óleo 6:1, 10 % em massa de catalisador e $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$) foi observada atividade catalítica insignificante ou inexistente. Em contraste, quando a reação de transesterificação foi realizada a $165\text{ }^\circ\text{C}$, com maior razão metanol/óleo de 10:1 e 2 % em massa de perovskita pura, os rendimentos foram maiores que 90 % em 3h⁽³⁵⁾.

Diante disso, nota-se a relevância em verificar o comportamento catalítico de óxidos do tipo perovskita contendo cálcio e outros metais semelhantes formados por substituições parciais, ou ainda incorporar elementos que possam melhorar a atividade catalítica. Alguns trabalhos têm demonstrado que a incorporação de lítio a óxidos promove aumento de basicidade e, como consequência, um aumento no desempenho catalítico dos catalisadores⁽¹⁶⁻¹⁸⁾.

Watkins et al.⁽³⁶⁾ investigaram o uso do óxido Li-CaO na reação de transesterificação, constatando um aumento da força básica do óxido simples (CaO) com a adição de lítio resultando em maior atividade catalítica⁽³⁶⁾. Em pesquisa recente, óxidos de zircônio dopados com metais alcalinos foram aplicados em reações simultâneas de esterificação e transesterificação. O Li/ZrO_2 , com estrutura associada ao Li_2ZrO_3 , resultou em rendimentos de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) acima de 90% sob condições otimizadas de reação⁽³⁷⁾.

2.3 – Perovskitas: características e método de preparação

Óxidos com estrutura perovskita são materiais cerâmicos com estrutura cristalina definida representada pela fórmula geral ABO_3 . As estruturas perovskitas podem sofrer distorções provocando deformações na rede cristalina que variam a simetria de cúbica para ortorrômbica ou romboédrica.

O $CaTiO_3$ exemplifica bem a versatilidade das perovskitas, podendo apresentar diferentes estruturas dependendo das condições de síntese e temperatura, demonstrando estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente e cúbica a cerca de $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ⁽³⁸⁾. A Figura 2.3 (a) representa o esquema espacial de sua estrutura ortorrômbica. Enquanto que, uma estrutura perovskita cúbica ideal generalizada é representada na Figura 2.3 (b), evidenciando um cluster BO_6 octaédrico, onde os sítios A representam íons de terras raras, metais alcalinos, alcalino terrosos ou outros íons volumosos, como Pb^{+2} e Bi^{+3} . O sítio B representa íons de metais de transição dos grupos 3d, 4d ou 5d⁽³⁹⁾.

Na estrutura cúbica o cátion A (maior raio iônico) é rodeado por 12 átomos de oxigênio, ou seja, encontra-se dodecacoordenado e o cátion B (menor raio iônico) é distribuído hexacoordenadamente. Esses complexos permitem substituições parciais nos sítios A e/ou B, o que pode ocasionar melhora na atividade catalítica com alterações médias na estrutura. Esses óxidos mistos apresentam uma variedade de simetria de rede, podendo ser: cela cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica ou monoclinica. Portanto, são materiais versáteis, sendo passíveis de acomodar íons com diferentes valências e serem submetidos a substituições parciais, criando vacâncias de íons na rede e melhorando o transporte de íons oxigênio. Em adição, podem possuir propriedades ferroelétricas e magnéticas com alta estabilidade térmica e química, possibilitando a obtenção de diversos materiais estáveis e com propriedades distintas^(15,40,41).

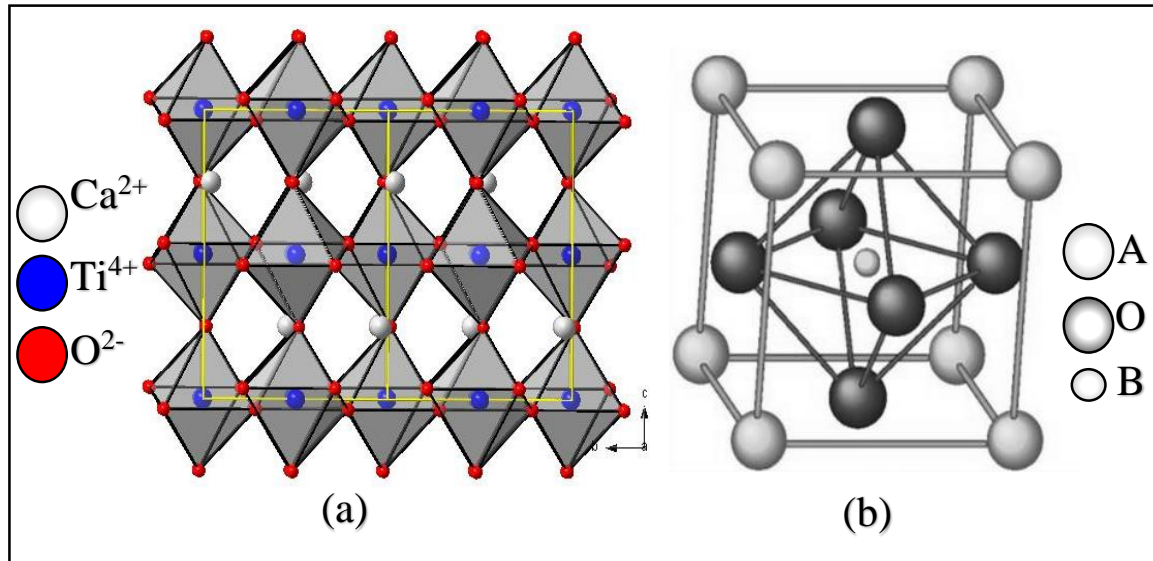


FIGURA 2.3 – Esquema de estrutura cristalina perovskita ABO₃. a) estrutura ortorrômbica de CaTiO₃ na forma de poliedros; b) estrutura cúbica ideal. (Fonte: acervo pessoal; ilustração (a) feita com modificação em base de dados do programa Diamond 3.2, referente a ficha ICSD 62149).

Alguns requisitos devem ser levados em conta para se configurar uma estrutura perovskita. Dentre os quais, tem-se o fator de tolerância t , definido segundo Goldschmidt apud Galasso⁽⁴²⁾ como medida do desvio da idealidade para a estrutura cúbica ABO₃. A formação da estrutura perovskita é estabelecida de acordo com limites toleráveis do tamanho do raio dos íons envolvidos, obedecendo ao fator de tolerância t , calculado a partir da Equação 2.1. Onde, R_A representa o raio do íon A, R_B representa o raio do íon B e R_O representa o raio de oxigênio.

$$t = \frac{(R_A + R_B)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

(Equação 2.1)

Considerando-se as distâncias interatômicas A-O e B-O, sendo que valores próximos a 1,0 representam uma estrutura cúbica ideal. As distorções da estrutura devem levar a valores de fator t entre 0,75 e 1,0⁽⁴²⁾.

A eletroneutralidade é outra condição essencial para constatar a formação de perovskita, além da relação entre os raios iônicos (fator de tolerância), onde a soma das cargas catiônicas deve ser igual ao total das cargas aniônicas. Ou seja, a soma das cargas dos íons A e B deve ser equivalente a carga dos ânions O^{2-} ⁽⁴³⁾.

Os óxidos mistos do tipo perovskita podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese. Dentre os mais comuns tem-se a mistura de óxidos (reação no estado sólido), co-precipitação, síntese sol-gel e o método Pechini⁽⁴⁴⁾. Também podem ser preparados por reação de combustão, apresentando fase majoritária diferente da obtida pela reação no estado sólido, habitualmente levando à maior proporção de perovskita⁽⁴⁵⁾.

Em geral, a síntese desses materiais é realizada sob altas temperaturas, inicialmente ocorrendo a decomposição dos precursores dos cátions A e B da estrutura de interesse. A reação incompleta pode levar a formação de óxidos isolados AO_x e BO_x ⁽⁴⁶⁾. Portanto, a formação de estrutura perovskita com fase única é diretamente relacionada ao método de preparação adotado.

Basicamente, no método por combustão, as reações exotérmicas iniciadas por uma fonte externa de calor se tornam autossustentáveis, levando à formação do produto em curto intervalo de tempo, com as vantagens de simplicidade, rapidez, baixo custo e boa homogeneidade. Além da extinção de eventuais impurezas temporárias, que são expelidas com a alta temperatura gerada na chama de combustão, conferindo alta pureza aos materiais produzidos, sem necessidade de etapa de calcinação⁽⁴⁷⁾. Uma vez que, as partículas de tamanho grande ou aglomerados podem ser facilmente desintegrados durante o processo, devido à geração de gás, levando à formação de produtos de alta pureza⁽⁴⁸⁾. A quantidade de combustível e a temperatura são fatores importantes para que

ocorra a autoignição. Além disso, a quantidade total de reagentes pode reduzir a temperatura da síntese⁽⁴³⁾.

Dessa forma, nota-se que o tipo e a quantidade de combustível adicionado à solução precursora podem influenciar significativamente na qualidade do produto formado. A solução precursora é composta, normalmente por nitratos de metais de interesse. O processo ocorre devido à reação exotérmica redox entre íons nitrato e o combustível, onde a rápida eliminação de gases decompõe os precursores, levando a formação de nanopartículas⁽⁴⁹⁾. Geralmente são utilizados compostos contendo o grupo amino como combustíveis, dos quais os mais comuns são glicina e ureia⁽⁵⁰⁾. Reagentes combustíveis que contêm grupos carboxila, amino ou alifáticos são essenciais para a dissolução do precursor. O tipo e a quantidade de combustível na solução precursora influenciam fortemente na dinâmica da síntese, refletindo nas propriedades do produto final^(43,48). Aruna e Rajam avaliaram a mistura de combustíveis na síntese de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_3$ por combustão de solução, sendo que constataram a formação de materiais com diferentes propriedades utilizando o mesmo método de combustão, porém, variando-se os tipos de precursores e agentes combustíveis. Além disso, relataram que o emprego de acetato de amônio juntamente com ureia e glicina permitiu a extinção do uso de combustíveis à base de hidrazina⁽⁴⁸⁾.

Ianos e Barvinschi⁽⁵¹⁾ prepararam CaZrO_3 por dois métodos diferentes, dentre eles a síntese por combustão de solução, utilizando um sistema nitrato-alanina, que induziu a formação de um pó de alta cristalinidade e pureza e de maior área superficial, em detrimento daquela obtida para o óxido sintetizado via método cerâmico.

Em trabalho recente a síntese da perovskita LaFeO_3 foi realizada com a mistura nitrato-glicina, empregando método de combustão, no qual a glicina teve a função de combustível. A variação da concentração de glicina foi correlacionada às propriedades da perovskita formada, observando-se que o tamanho de partículas foi diminuído com o aumento da razão glicina-nitrato⁽⁵²⁾.

A síntese por combustão de solução glicina-nitrato foi também empregada por Boobalan et al. na síntese de CaZrO_3 nanométrico de estrutura perovskita ortorrômbica e com fase cristalina única⁽⁴⁹⁾. O Li_2ZrO_3 foi preparado a partir de um método de combustão modificado, com o emprego de LiOH em substituição ao nitrato metálico adicionado a ZrO_2 , em presença de ureia como combustível. Entretanto, a combustão nessas condições não se mostrou totalmente eficiente para a formação do referido óxido⁽⁵³⁾.

Os óxidos CaZrO_3 e Li_2ZrO_3 são importantes em diversas aplicações, além de atuarem como catalisadores. O CaZrO_3 tem sido utilizado como pigmento cerâmico^(50,54), condutor iônico para eletrodos sólidos⁽⁵⁵⁾, capacitores cerâmicos multicamadas⁽⁵⁶⁾ e ressonadores dielétricos⁽⁴¹⁾. Sua utilização generalizada se deve às suas valiosas propriedades térmicas, elétricas, mecânicas e luminescentes, como alta temperatura de fusão (2340 °C) e permissividade dielétrica e baixo fator de dissipação^(49,57).

Alguns autores^(58,59) relataram que Li_2ZrO_3 apresenta uma excelente estabilidade térmica, química e mecânica, que o torna um material potencial para aplicações em reatores de fusão nuclear^(53,58).

2.4 – Decomposição ácida de óxidos de zircônio

A determinação elementar na composição dos óxidos é um dos aspectos essenciais, dentre as diversas características a serem avaliadas para verificar a sua estrutura e compreender seu comportamento nas aplicações catalíticas. A decomposição de materiais cerâmicos é de difícil execução. Óxido de zircônio é fortemente resistente ao ataque ácido e básico, ocorrendo formação de um filme protetor de óxido. Há relatos de que este óxido é dissolvido lentamente em H_2SO_4 concentrado à quente e/ou água régia⁽⁶⁰⁾. Entretanto, Niemelä et al. observaram que a digestão dos óxidos alumina, titânia e céria, de

comportamento similar à zircônia, foi adequada empregando água régia e aquecimento sob radiação micro-ondas⁽⁶¹⁾.

O zircônio é resistente aos ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico em concentrações de até 50 % a temperatura de 100 °C. Além disso, mostra-se resistente à água régia a temperatura ambiente e praticamente insolúvel em meio alcalino. Sendo mais facilmente dissolvido em ácido fluorídrico e sulfúrico à quente. Em meio aquoso, os nitratos, sulfatos e cloretos de zircônio geram soluções fortemente ácidas, sendo que em pH acima de 2,0 ocorre hidrólise, formando polímeros. Em meio alcalino, ocorre precipitação de hidróxidos insolúveis, ao passo que em soluções ácidas o zircônio precipita na forma de sais insolúveis. No entanto, em presença de fluoretos ou oxalatos, tal comportamento não é observado, pois ocorre a formação do íon complexo de alta estabilidade, hexafluorzirconato (IV) quando em contato com o íon F⁻. Com isso, o HF seria o reagente mais eficiente para solubilizar zircônio metálico e seus compostos insolúveis⁽⁶²⁾. Nesse contexto, é notável a complexidade da decomposição de zircônio e materiais compostos por esse metal, em especial associado a silicatos.

Em estudo de diferentes métodos para decomposição de silicato de zircônio, Blumenthal apud Bergamaschi⁽⁶³⁾ concluiu que o ataque químico produziu um material mais puro que o ataque térmico. Observando que o ataque químico ao silicato pode ser feito usando diferentes meios de decomposição, tais como ácido, gasoso ou alcalino.

Avanços nas técnicas espectroscópicas têm considerado a digestão da amostra como etapa determinante na análise de minérios. No caso de materiais refratários como zircônia é comum a digestão incompleta, conseqüentemente a determinação elementar habitualmente resulta em baixas recuperações⁽⁶⁴⁾.

A decomposição de zirconita e zircônia por fusão alcalina é bastante empregada. Atualmente esse é considerado o método de escolha para digerir fases minerais refratárias^(63,64). Na fusão alcalina, em temperaturas na faixa de 600 °C ocorre reação entre hidróxido de sódio e zirconita, formando metassilicato de

sódio, solúvel em água. Porém, também é formado o zirconato de sódio, que sofre hidrólise em solução aquosa, precipitando hidróxido de zircônio. Bergamaschi associou ao processo de abertura de minério de zircônio três etapas subsequentes de purificação e condicionamento do meio, sendo as quais as etapas de lixívia aquosa, de dissolução clorídrica e de dissolução sulfúrica⁽⁶³⁾.

A digestão realizada em simples placas de aquecimento requer tempo demasiado e não é efetiva para a dissolução completa de minerais refratários, sendo que sistemas empregando radiação micro-ondas melhoram tais inconvenientes⁽⁶⁴⁾.

Ni et al. utilizaram mistura composta por HCl e HF sob aquecimento por micro-ondas para dissolução de minério de ferro. Foi feita extração e ferro com metilisobutilcetona para eliminar interferência espectral na determinação de zircônio e háfnio por ICP-AES, sendo observada boa linearidade, com baixos limites de detecção⁽⁶⁵⁾.

Helmeczi et al.⁽⁶⁴⁾ investigaram o uso de radiação infravermelha (IR) para acelerar digestões ácidas de fases minerais refratárias, ou seja materiais geológicos contendo quantidades abundantes de elementos terras raras. Foi utilizado H_3PO_4 no preparo das amostras e empregado um sistema “cold block” de digestão com 6 canais de IR, totalizando 12 lâmpadas ligadas a 100% de sua potência. A diluição dos digeridos foi feita com solução de HNO_3 1% v/v e determinação por MP-AES. Constataram que a radiação IR em baixo comprimento de onda foi efetivo para acelerar a digestão de elementos terras raras (REEs) nos materiais de referência certificados (CRMs) estudados, com resultados equiparados com a técnica de fusão. No entanto, o método não foi capaz de promover a digestão completa de zircônio, com recuperações menores que o esperado. Sugeriu-se que possivelmente tenha ocorrido digestão parcial, onde pequena quantidade de REEs ficou encapsulada em minerais de zircônio não dissolvidos⁽⁶⁴⁾.

Alguns trabalhos têm investigado o uso de ácido tetrafluorbórico (HBF_4) em substituição ao HF para decomposição de amostras contendo REEs e silício^(66,67). Duas misturas ácidas, HNO_3+HF e $\text{HNO}_3+\text{HBF}_4$, foram empregadas por Krachler et al.⁽⁶⁶⁾ sob diferentes formas de aquecimento, inclusive radiação micro-ondas, para determinação elementar por ICP-MS. Observaram que a mistura $\text{HNO}_3+\text{HBF}_4$ (3 mL + 0,1 mL) demonstrou ser mais eficiente em relação ao HF por diversos fatores, principalmente por promover ataque aos silicatos evitando a precipitação de fluoretos metálicos.

Em pesquisa envolvendo três diferentes procedimentos: (A) $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$, (B) $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2+\text{HF}+\text{H}_3\text{BO}_3$ e (C) $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2+\text{HBF}_4$ para avaliar 36 elementos, dentre eles La e Ce (que possuem propriedades similares ao Zr) em amostras de plantas contendo diferentes teores de Si, foi observado que as misturas ácidas B e C proporcionaram recuperações significativamente maiores para REEs, bastante próximos aos valores de referência, sendo que o procedimento C demandou menor tempo⁽⁶⁷⁾. Os autores mencionaram que a proporção dos ácidos nas misturas foi fator importante, demonstrando correlação direta com os valores de recuperação.

Desta forma, observa-se a relevância na investigação de métodos empregando misturas semelhantes às citadas na decomposição de materiais de difícil dissolução, como os silicatados e os que contêm elementos similares aos REEs.

2.5 – Diferentes processos para síntese de biodiesel

2.5.1 – Emprego de radiação micro-ondas

A radiação micro-ondas tem demonstrado ser uma alternativa promissora para produção de biodiesel. Alguns estudos têm sido conduzidos usando essa tecnologia para sintetizar biodiesel por transesterificação catalisada. Habitualmente a radiação micro-ondas acelera a reação e aumenta o rendimento, permitindo a execução da reação de modo simples, eficiente e seguro^(20,68,69).

As principais vantagens de processos sob radiação micro-ondas são maior qualidade e rendimento dos produtos, menor consumo de energia, considerado ambientalmente correto, curto tempo de reação, baixa razão entre reagentes, menor quantidade de subprodutos e sistema de transferência de calor mais efetivo⁽²⁸⁾.

As micro-ondas representam uma radiação eletromagnética com faixa de frequência de 0,3 – 300 GHz, na faixa do infravermelho às ondas de rádio com comprimento de onda entre 0,01 e 1 m. Os fornos de micro-ondas comerciais normalmente empregam uma frequência de 2,45 GHz⁽⁷⁰⁾. A radiação micro-ondas pode interagir diretamente com a matriz da amostra por rotação dipolar e condução iônica, contribuindo para um aquecimento localizado. No primeiro caso, os dipolos na amostra se alinham em direção a um campo elétrico aplicado. Com a oscilação do campo, os dipolos buscam se realinhar rapidamente através de rotação, gerando calor pelas forças de atrito entre as moléculas polares rotativas. Na condução iônica, as partículas carregadas dissolvidas oscilam na amostra sob o campo de micro-ondas aplicado, promovendo colisão entre si gerando calor (movimento eletroforético). Com a mudança do campo elétrico, os íons maiores dissipam sua energia cinética na forma de calor, com a redução da velocidade a sua direção muda por atrito a níveis moleculares^(68,70).

Além disso as micro-ondas podem transferir energia para materiais através de polarização interfacial, uma combinação dos mecanismos de condução iônica e rotação dipolar, mecanismo importante para sistemas de aquecimento que compreendem um material condutor disperso num material não condutor, tal como óxidos metálicos em solventes polares. Uma observação importante é que o método de aquecimento por micro-ondas permite um rápido aumento de temperatura do solvente e arrefecimento rápido^(70,71).

A reação de transesterificação assistida por radiação micro-ondas é um processo simples e suficientemente energético para produzir biodiesel a partir de diferentes tipos de matéria-prima, refletindo em curto tempo de reação, por proporcionar rápido aquecimento e resfriamento. Mazzochia et al.⁽⁷²⁾ avaliaram a produção de biodiesel com catálise homogênea e heterogênea sob aquecimento convencional e radiação micro-ondas. Mostraram que o método com micro-ondas foi mais rápido, levando a maiores atividade e rendimento. Além disso, não observaram diferenças para os dois tipos de catalisadores utilizados sob essa forma de aquecimento, porém o catalisador heterogêneo ($\text{Ba}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$) permitiu separação mais fácil dos produtos, com possível reciclagem e não ocorrência de saponificação.

Em trabalho envolvendo produção de biodiesel de óleo de soja e óleo residual sob micro-ondas foi empregado catalisador óxido metálico (SrO) como catalisador heterogêneo. No entanto, no decorrer do processo houve formação de espécie $\text{Sr}(\text{OH})_2$ que pode contribuir na catálise de forma homogênea pela presença de íons OH^- . Mesmo assim, o uso SrO facilitou a separação das fases⁽⁷³⁾. Patil et al. investigaram diversos óxidos metálicos, tais como BaO, CaO, MgO e SrO na transesterificação com óleo de *Camelina sativa*, sendo que os óxidos de Ba e Sr geraram maiores rendimentos em FAMES sob aquecimento por radiação micro-ondas⁽⁷⁴⁾.

A estequiometria da reação de transesterificação estabelece que para cada mol de triglicerídeos são necessários 3 mols de álcool para produzir um mol

de biodiesel. Entretanto, na prática, essa razão molar deve ser maior para ocorrência efetiva de reação, por ter natureza reversível⁽⁶⁹⁾. Solventes polares com baixa massa molar e alta constante dielétrica sob radiação micro-ondas proporcionam rápido aumento na temperatura. Os solventes mais adequados para reações químicas sob radiação micro-ondas são os solventes polares, como água, metanol, etanol e acetona⁽²⁰⁾, sendo metanol o álcool mais utilizado para transesterificação, mostrando-se efetivo em razão de sua constante dielétrica superior em relação ao etanol (32,7 e 25,7, respectivamente)⁽⁷⁵⁾. Além disso, o ânion metóxido possui cadeia carbônica mais curta e, por nucleofilicidade, resulta em maior reatividade em detrimento do etóxido^(69,70). Assim, a etanólise ocorre de forma mais lenta do que a metanólise.

Porém, é importante a avaliação cuidadosa da quantidade de metanol utilizada, segundo Chen et al.⁽⁶⁹⁾ a razão molar metanol/óleo não deve ser demasiadamente excessiva, podendo ocasionar redução na eficiência das micro-ondas, assim consideraram a razão 1:6 como ideal para os seus experimentos. Kanitkar et al. constataram que uso de metanol apresentou maior rendimento em relação ao etanol, já que a energia de ativação observada com etanol foi maior⁽⁶⁸⁾. Entretanto, vale ressaltar a importância de utilização do etanol do ponto de vista ambiental e de segurança. O bioetanol produzido a partir de biomassa, não tóxico e considerado reagente verde, é mais sustentável em relação ao metanol. Que por sua vez, é produzido industrialmente a partir de combustíveis fósseis⁽⁷⁾.

Chen et al.⁽⁶⁹⁾ investigaram os rendimentos de biodiesel a partir de óleo residual de cozinha usando um sistema de micro-ondas comercial adaptado, avaliando os efeitos do tipo e quantidade de catalisador básico homogêneo, tempo de reação, razão molar entre metanol e óleo e potência das micro-ondas. Notaram que existe um ponto ótimo de quantidade de catalisador e de tempo para aumento do rendimento, no qual um aumento excessivo na quantidade de catalisador pode aumentar a produção de glicerina e promover um efeito diluidor com o biodiesel, reduzindo seu rendimento. Além disso, constataram que um aumento no tempo

de 1 para 3 minutos foi efetivo, porém quando esse tempo foi para 6 minutos houve decréscimo de rendimento. Por outro lado, o aumento da potência foi diretamente proporcional ao aumento na atividade, devendo ser salientado que potências muito altas podem degradar as moléculas orgânicas, como triglicerídeos.

Manco et al.⁽²⁰⁾ estudaram a influência do uso de pérolas de ebulição sobre o tempo necessário para atingir uma temperatura fixa, prevenindo superaquecimento da mistura. Dentre os materiais avaliados o carbetto de silício apresentou maior eficiência. Indicando a possibilidade de aumento no rendimento de reação sob micro-ondas com o emprego de diferentes materiais no meio reacional.

Barnard et al.⁽⁷⁶⁾ compararam o preparo de biodiesel usando a radiação micro-ondas com fluxo contínuo ao aquecimento convencional e sob radiação micro-ondas com reator em batelada. Observaram que o sistema contínuo foi mais eficiente energeticamente, onde um fluxo de 7,2 L/min requereu 26 kJ/L. Em contrapartida, sob aquecimento convencional o reator de capacidade de 4,6 L requereu 90,1 kJ/L.

O fator de dissipação (tangente de perda, $\tan \delta$), razão da perda dielétrica (fator de perda) pela constante dielétrica, é usado para prever o comportamento de um material sob radiação micro-ondas⁽⁷⁰⁾. Perovskitas ABO_3 com grupo espacial P_{cmn} , como o $CaZrO_3$, podem ser usadas eficientemente para aplicações em micro-ondas, como ressonadores dielétricos, devido a sua baixa tangente de perda ($\tan \delta$) e alta constante dielétrica (ϵ_r). Prasanth et al.⁽⁴¹⁾ constataram que $CaZrO_3$ nanocristalino sintetizado por combustão apresentou melhores propriedades dielétricas quando sintetizado em micro-ondas do que para o material sintetizado por método convencional⁽⁴¹⁾. Portanto, diversos parâmetros precisam ser otimizados para um maior desempenho desse sistema de aquecimento em reações de transesterificação.

2.5.2 – Emprego de reator rotativo de leito empacotado (RPB) e sistemas em fluxo contínuo

A tecnologia do reator RPB foi originalmente desenvolvida por Ramshaw e Mallinson em 1979⁽⁷⁷⁾. Projetado para gerar alta aceleração centrífuga, de uma a três ordens de magnitude maior do que a aceleração gravitacional, por meio de ajustes na velocidade de rotação, passível de efetuar a transferência de massa entre duas fases fluidas e eficiente micro-mistura por grande força centrífuga⁽²¹⁾.

Sob um campo centrífugo rigoroso, películas de líquido fino e pequenas gotículas de líquido podem ser geradas, levando a maior eficiência de transferência de massa e área interfacial. A Figura 2.4 representa um esquema de RPB, mostrando que o líquido entra no leito empacotado a partir de um distribuidor de líquido e pulverizado para a parte interna do leito. Uma vez dentro do leito, o líquido é escoado para fora do reator através de força centrífuga e coletado pela parte inferior⁽⁷⁸⁾.

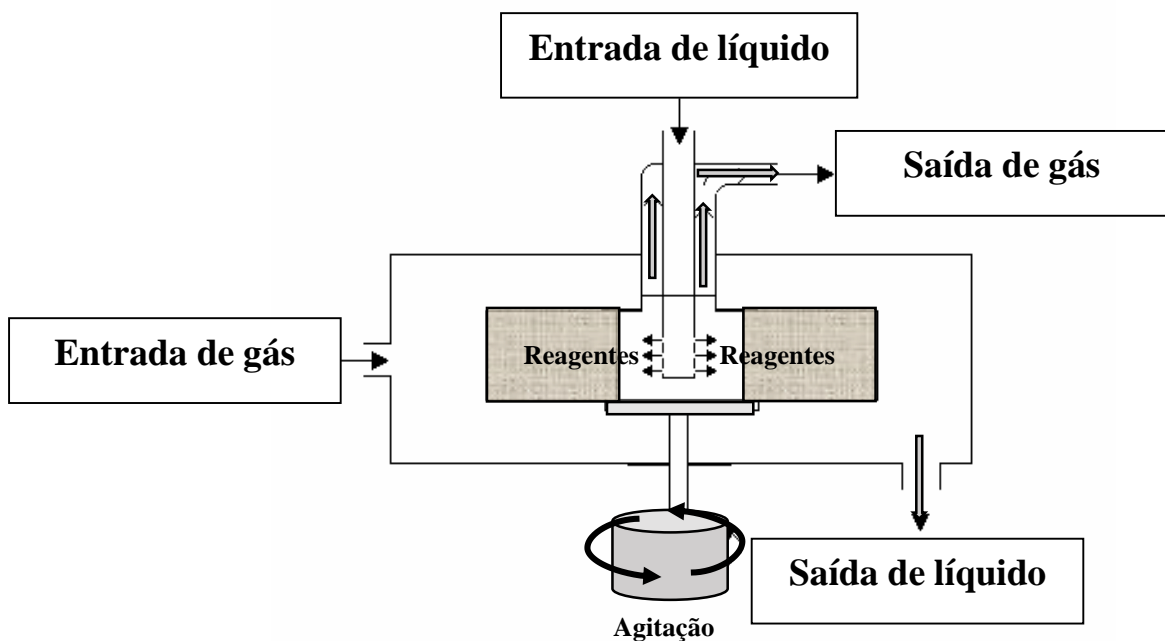


FIGURA 2.4 - Principal estrutura de um RPB (imagem construída baseada em ilustração publicada por Chen e Li ⁽⁷⁸⁾).

O sistema desenvolvido por Ramshaw e Mallinson tem apenas um tubo de alimentação de líquido e uma entrada de gás periférica. Assim, torna-se difícil de ser utilizado em transesterificação nessa configuração, em que dois líquidos imiscíveis são necessários. Diante disso, Chen et al. ⁽⁷⁹⁾ patentearam método e equipamento que pode superar as deficiências da estrutura anterior de RPB para melhor adequação em transesterificação de óleo. A performance do RPB por força centrífuga foi dada pela rotação, à velocidade entre 300 rpm e 1500 rpm, em relação ao recipiente pelo eixo central. Sendo que, a reação ocorre quando os óleos e os aditivos, aquecidos à temperatura de 40 a 100 °C, são injetados e passam através de aço inoxidável na região empacotada. A aceleração centrífuga induz uma separação de fases, as quais são coletadas por uma saída do reator, na parte inferior do RPB. Altas conversões foram observadas com uma rápida separação das fases⁽⁷⁹⁾.

O processo convencional de transesterificação utiliza reatores em batelada. No entanto, a produção em fluxo contínuo pode proporcionar redução nos custos e de tempo, com possibilidade de levar a produtos de qualidade mais alta. O RPB tem sido estabelecido para aumentar a eficiência na micro-mistura e transferência de massa por intermédio de força centrífuga, contribuindo para a separação das fases biodiesel e glicerol⁽²⁸⁾. Em revisão recente, Tran et al. (2017) apresentaram e discutiram vantagens e limitações do uso de transesterificação em reatores convencionais de fluxo contínuo e aqueles assistidos por condições supercríticas, reatores de membrana, ultrassom, micro-ondas e outras técnicas especiais⁽⁸⁰⁾.

Halim et al. desenvolveram procedimento contínuo de transesterificação de óleo residual em reator de leito empacotado com lipase imobilizada, visando produção em grande escala. Obtiveram rendimento ótimo de FAMES de 79%. Ainda avaliaram o efeito da transferência de massa, constatando que o rendimento foi controlado por transferência de massa⁽⁸¹⁾.

Em estudo realizado sobre a produção contínua de biodiesel de óleo de soja utilizando biocompósitos de nanopartículas Fe_3O_4 -lipase em reator de leito empacotado foram observadas boa atividade e estabilidade e o reuso eficiente da enzima foi feito de modo simples por imobilização, sem ocorrer desativação por um longo período. A conversão foi mantida a uma taxa elevada, de mais de 88%, durante 192 h de reação⁽⁸²⁾.

Chen et al. utilizaram RPB para transesterificação com óleo de soja e metanol sob catálise homogênea com KOH. Investigaram algumas variáveis, tais como, razão molar metanol/óleo, tempo estimado de retenção hidráulica, velocidade de rotação, temperatura de reação e a dosagem do catalisador. Os autores afirmaram que o rendimento depende significativamente de condições experimentais que influenciam na distribuição do tempo de residência, taxa da reação de transesterificação e intensidade de micro-mistura. Foi obtida conversão máxima em ésteres de 97,3 % empregando as condições otimizadas de tempo de reação de 0,72 min, rotação do RPB de 900 rpm, razão molar álcool/óleo de 6:1, quantidade de catalisador de 3% m/m e temperatura reacional de 60 °C⁽²¹⁾.

Em pesquisa utilizando RPB associado a $\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador para metanólise de óleo de soja, constatou-se a possibilidade de emprego desse reator sob catálise heterogênea. A aplicabilidade de RPB para síntese de biodiesel por método biocatalítico foi recentemente avaliada, sendo observado que o reator facilitou uma mistura mais homogênea de substratos devido à sua maior eficiência de transferência de massa e melhor ambiente de micro-mistura⁽⁸³⁾. Apesar da grande potencialidade, o uso desse tipo de reator em reação de transesterificação etílica sob catálise heterogênea não tem sido explorado.

Capítulo 3

OBJETIVOS

3 - OBJETIVOS

Objetivo Geral:

- Realizar síntese e caracterização de catalisadores heterogêneos do tipo ABO_3 .
- Síntese de biodiesel por reação de transesterificação etílica sob catálise heterogênea. Acompanhar o rendimento das reações empregando GC-FID.

Objetivos Específicos:

- Otimizar síntese de óxidos mistos do tipo perovskita ABO_3 usando método de reação de combustão. Bem como, avaliar a atividade catalítica e a estabilidade dos óxidos sintetizados.
- Desenvolver procedimentos de preparo de amostras que possibilitem a análise dos catalisadores por ICP OES e MIP-OES aplicando metodologia sem uso de HF para digestão dos materiais cerâmicos de difícil dissolução.
- Verificar a viabilidade de óxido do tipo perovskita à base de cálcio e lítio na produção de biodiesel por reação de transesterificação etílica.
- Mediante perspectivas para a síntese de biodiesel, empregar radiação micro-ondas visando aumento no rendimento e redução de tempo. Desenvolver e montar sistema composto por micro-ondas caseiro e reator rotativo.

Capítulo 4

PARTE EXPERIMENTAL

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – Instrumentação e condições experimentais

Os seguintes equipamentos e acessórios foram empregados:

- Porosímetro Micromeritics ASAP 2020;
- Difratorômetro de raios X (DRX, Rigaku Multiflex);
- Microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão em campo (MEV-FEG, Jeol JSM-6701F);
- Módulo termogravimétrico simultâneo TG/DTA (DTG-60H Shimadzu);
- AutoChem II Chemisorption Analyzer Micromeritics, equipado com detector de condutividade térmica (TCD);
- Forno de micro-ondas com cavidade (Anton Paar Multiwave® 3000 GmbH) equipado com frascos de polietileno modificado (TFM);
- Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (Thermo Fisher Scientific, modelo iCAP6000 double-view Series), empregando visão axial para todas as linhas selecionadas. Os parâmetros operacionais para análise de óxidos encontram-se na Tabela 4.1;
- Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial (Vista AX, Varian, Melbourne, Austrália). Os parâmetros operacionais para análise de lixiviados encontram-se na Tabela 4.1;
- Espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES, 4200, Agilent, Australia). Os parâmetros operacionais para análise de óxidos encontram-se na Tabela 4.2.
- Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-FRX, ARL – Perform ‘X, Thermo Scientific);
- Cromatógrafo gasoso com detecção por ionização na chama (GC-FID, Shimadzu GC-2010AF), equipado com injetor tipo split/splitless;
- Manta de aquecimento;

- Banho ultratermostático Quimis;
- Ultracentrífuga Eppendorf modelo 5804;
- Espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR, Vertex 70, Bruker);
- Forno de micro-ondas Panasonic modelo NN-ST654WRU com capacidade de 32 L, potência máxima de 900W e frequência de 2,45 GHz.
- Agitador mecânico IKA RW 20 digital;
- Bombas peristálticas: Masterflex L/S modelo 7519-20 e Gilson modelo minipuls 3 de 8 canais.

TABELA 4.1 - Parâmetros operacionais dos equipamentos de ICP OES para análise elementar nos óxidos digeridos e nos lixiviados.

Parâmetro	Descrição*	
	Análise óxido	Análise lixiviado
Potência de radiofrequência (kW)	1,15	1,3
Vazão do plasma de Ar (L min ⁻¹)	12,0	15,0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,5	1,5
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,7	0,9
Nebulizador	Concêntrico	Ranhura em V
Câmara de nebulização	Ciclônica	Sturman-Masters
Elemento / Comprimento de onda (nm)	Ca 422,7	Ca 317,9
	Li 610,4	Li 610,4
	Zr 349,6	Zr 349,6

* Análise de óxido feita pelo equipamento da marca Thermo e análise de lixiviados feita pelo equipamento da Varian.

TABELA 4.2 - Parâmetros operacionais do MIP OES para análise elementar nos óxidos digeridos.

Parâmetro	Descrição		
Nebulizador - Câmara de nebulização	Concêntrico OneNeb		
Tempo de medida (s)/replicatas	3; 3		
Velocidade da bomba (rpm)	15		
Tempo de rinsagem (s)	30		
Tempo de estabilização (s)	15		
Tempo de amostragem (s)	45		
Sample uptake delay			
Gás formador do plasma	N ₂		
Condições otimizadas por elemento			
Elemento	Ca	Li	Zr
Comprimento de onda (nm)	317,9	610,4	357,2
Fluxo de nebulização (mL/min)	0,5	0,8	0,6
Posição de visão (mm)	0	-20	-10

4.2 - Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas usando reagentes de grau analítico e água deionizada purificada em sistema MilliQ[®] (Millipore, Billerica, MA, USA). Para a síntese dos óxidos foram utilizados os seguintes reagentes: β -alanina (99%, Sigma Aldrich), nitrato de cálcio tetrahidratado (99-103%, Sigma Aldrich), nitrato de zirconila (99%, Sigma Aldrich) e nitrato de lítio ($\geq 99\%$, Acros Organics). Para os testes catalíticos e análise cromatográfica foram usados

acetato de metila (99%, Sigma-Aldrich), etanol (anidro, 99,9% UV-IR-HPLC, Panreac), heptadecanoato de metila ($\geq 99\%$ Sigma-Aldrich), n-heptano (anidro, 99% Sigma-Aldrich) e óleo de soja comercial (adquirido em um mercado local). Para digestão dos óxidos foram empregados ácido nítrico (65% v/v, Synth) e ácido clorídrico (37% v/v, Vetec), destilados abaixo do ponto de ebulição, peróxido de hidrogênio (30% m/v, Merck) e ácido tetrafluorbórico (48% m/m em H₂O, Sigma-Aldrich). Soluções de referência para calibração analítica foram preparadas a partir de soluções estoque 1000 mg L⁻¹ de Zr (SpecSol), Ca, Li, Na e Si (Sigma-Aldrich). Todas as soluções e amostras foram armazenadas em frascos de polietileno descontaminados e mantidas sob refrigeração.

4.3 – Procedimentos experimentais

4.3.1 – Síntese de catalisadores por reação de combustão

Inicialmente preparou-se uma solução de β -alanina 0,8 mol/L em água deionizada para ser usada como agente combustível na reação de combustão. Para a síntese do CaZrO₃ foram utilizados Ca(NO₃)₂·4H₂O e ZrO(NO₃)₂ como precursores, adicionando-se 0,03 mol de cada nitrato à 5 mL da solução de β -alanina sob agitação contínua até solubilização total dos sólidos formando uma solução límpida. Para síntese do óxido Li₂ZrO₃ misturou-se 0,06 mol de LiNO₃ e 0,03 mol de ZrO(NO₃)₂ à solução de β -alanina. Para produzir o óxido misto de cálcio e lítio (previamente representado por CaLiZrO₃), adicionou-se Ca(NO₃)₂·4H₂O, ZrO(NO₃)₂ e LiNO₃ em quantidades molares de 0,02; 0,03 e 0,04; respectivamente, à solução combustível. Cada mistura foi introduzida em frasco aberto de quartzo e aquecida em manta à cerca de 400 °C à pressão atmosférica para iniciar a combustão da solução e levar à produção dos sólidos na forma de pós volumosos com baixa densidade em poucos minutos, os quais foram,

posteriormente, prensados em almofariz de ágata com pistilo. A formação de CaZrO_3 pode ser representada pela equação geral da reação demonstrada na Figura 4.1⁽⁵¹⁾.

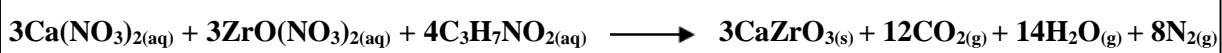


FIGURA 4.1 – Equação geral de reação representando formação de zirconato de cálcio pelo método de combustão⁽⁵¹⁾.

4.3.2 – Caracterização de catalisadores

As medidas por difração de raios X (DRX) foram realizadas utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 0,15418$ nm), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, com filtro de níquel. A velocidade de varredura foi $2^\circ\theta \text{ min}^{-1}$ e a variação angular utilizada foi de 2θ entre 10 e 80° , com passo de $0,02^\circ\theta$. As fases cristalinas foram identificadas com o auxílio dos padrões de referência do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). O tamanho do cristalito foi calculado usando a equação de Scherrer (Equação 4.1). Onde t é o tamanho do cristal, λ o comprimento de onda dos raios X (Cu-K α), β a largura a meia altura do pico de maior intensidade e θ é o ângulo de Bragg⁽⁸⁴⁾.

$$t = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4.1)$$

Foi feito o refinamento das estruturas cristalinas pelo Método de Rietveld, utilizando o programa GSAS (*General Structure Analysis System*). Os dados estruturais presentes nas fichas cristalográficas (ICSD) foram utilizados como parâmetros iniciais para os refinamentos de Rietveld.

A área superficial específica foi determinada pelo método BET por adsorção e dessorção de N_2 a 77 K. A partir do volume do N_2 adsorvido é possível calcular a área utilizando-se o método de BET (Equação 4.2). Sendo que, as

amostras foram pré-tratadas termicamente a 120 °C sob vácuo por 2h para remoção de água. A distribuição do diâmetro dos poros foi determinada pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH)⁽⁸⁵⁾.

$$S_{BET} = \frac{V_M \alpha \cdot N_A}{V \cdot m} \quad (4.2)$$

Onde, S_{BET} é a área superficial específica da amostra, V_m é o volume de N_2 necessário para formar uma camada monomolecular sobre a superfície adsorvente, α é a área de projeção da molécula de N_2 para monocamada (16 \AA^2), N_A o número de Avogadro, V o volume molar de N_2 e m a massa de amostra.

A morfologia dos materiais de caráter nanométrico foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG). Onde as imagens são construídas ponto a ponto, permitindo observar a morfologia, homogeneidade e tamanho das partículas. As amostras foram depositadas em porta-amostras de cobre com fita de carbono.

A análise termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA) permite avaliar estabilidade térmica, água livre e ligada, dentre outras importantes propriedades. As curvas TG e DTA para todos os materiais foram obtidas sob atmosfera de N_2 . Assim, as amostras foram aquecidas até 1000°C sob fluxo de N_2 de 50 mL min^{-1} , com razão de aquecimento de 10°C min^{-1} . O comportamento da solução precursora, composta pela mistura de β -alanina e nitratos, também foi investigado por TG-DTA até 800°C, com razão de aquecimento de 10°C min^{-1} .

A espectroscopia no infravermelho é amplamente empregada para determinar grupos funcionais. Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos empregando o método de empastilhamento com KBr, operando numa faixa espectral de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

As propriedades básicas dos óxidos foram avaliadas por dessorção de CO_2 à temperatura programada (DTP- CO_2). As amostras (cerca de 50 mg) foram pré-tratadas em atmosfera de He (50 mL min^{-1}) e aquecidas até 1000°C

com taxa de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com o intuito de promover a remoção de impurezas. Após resfriamento para 100°C , realizou-se a adsorção de CO_2 durante 5 min. Sequencialmente, realizou-se a remoção do CO_2 fisicamente adsorvido por 1h em fluxo de He a 30 mL min^{-1} . A dessorção de CO_2 foi quantificada por TCD, aquecendo-se a amostra a uma taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 1000°C .

4.3.3 – Decomposição ácida de óxidos mistos e determinação elementar

A digestão ácida dos sólidos sintetizados assistida por radiação micro-ondas foi realizada em um forno com cavidade equipado com rotor de 16 frascos de polietileno modificado (TFM) e operado com potência fixa de 1200W, seguindo o programa de aquecimento descrito na Tabela 4.3. Foram avaliadas diferentes misturas ácidas (M1 e M2) para verificar a composição de maior eficácia. Os teores elementares foram quantificados e comparados por diferentes técnicas, tais como ICP OES e MIP OES, cujos parâmetros encontram-se nas Tabelas 4.1 e 4.2. Também, foram avaliados por WD-FRX.

Para a Mistura 1 (M1 - proporção de água régia invertida) - foram adicionados 4,5 mL de ácido nítrico e 1,5 mL de ácido clorídrico à cerca de 50 mg de amostra, deixando-se em repouso por 15 min para uma pré-digestão e liberação do excesso de vapores ácidos. Em seguida, foram adicionados 2 mL de H_2O_2 , fechando-se os frascos após 10 min. Os frascos foram então transferidos para o rotor do forno de micro-ondas, seguindo o programa de aquecimento estabelecido. Os digeridos foram adequadamente diluídos em água deionizada para análise elementar.

Para a Mistura 2 (M2 – proporção de água régia invertida) – Foram adicionados 6 mL de ácido nítrico, 2 mL de ácido clorídrico e 1mL de ácido tetrafluorbórico a uma massa de aproximadamente 50 mg de cada óxido diretamente nos frascos de TFM[®] do forno de micro-ondas. Inicialmente as

amostras foram mantidas em contato com HNO₃+HCl 3:1 v/v em repouso por 15 min. Em seguida foi adicionado o HBF₄, mantendo-se as amostras por mais 10 min em repouso. As soluções de calibração foram preparadas a partir de padrões de 1000 mg L⁻¹ para a determinação dos teores de Li, Ca e Zr nos óxidos.

TABELA 4.3 - Programa de aquecimento empregado na digestão ácida dos catalisadores por radiação micro-ondas.

	Temperatura (°C)	Rampa (°C/min)	Tempo (min)	Vent.
1 ^a etapa	120	15	02:00	1
2 ^a etapa	150	15	05:00	1
3 ^a etapa	190	20	15:00	1
Resfriamento	0		20:00	2

4.3.4 – Testes catalíticos na reação de transesterificação

A atividade e a estabilidade catalítica dos óxidos sintetizados foram avaliadas a partir da reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol, conforme Figura 4.2. Esses reagentes de baixa massa molar foram selecionados por serem rapidamente identificados por cromatografia gasosa, permitindo uma boa frequência analítica na avaliação dos materiais sintetizados.

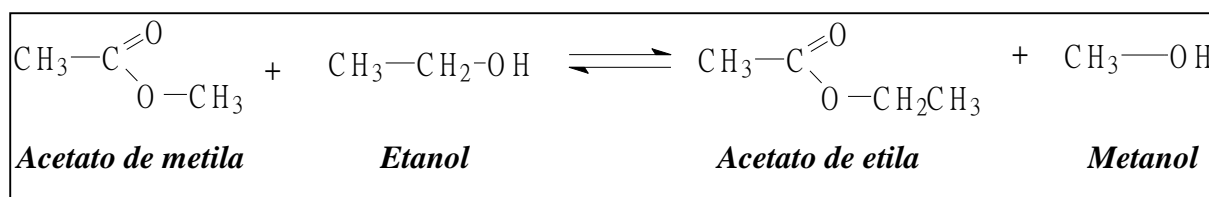


FIGURA 4.2 - Reação de transesterificação modelo. (Fonte: acervo pessoal).

Os ensaios reacionais foram realizados em frascos para headspace (Supelco®) de 20 mL hermeticamente selados com tampa rosqueável e septo em PTFE/silicone. Estes frascos (semi-reatores) foram dispostos equidistantes em uma base de teflon PTFE dotada de uma tampa metálica parafusada para manter os reatores fixos e imersos em água em reator de vidro encamisado, com capacidade para acomodar até 6 semi-reatores sob agitação magnética a 1100 rpm, acoplado a um banho ultratermostático para controle de temperatura, conforme esquema da Figura 4.3. A atividade catalítica foi previamente estudada para os óxidos CaLiZrO_3 e CaZrO_3 por 3 ciclos reacionais consecutivos, sob as seguintes condições: temperatura de 50°C , razão molar acetato de metila/etanol igual a 1:6, 10 % m/m de catalisador (em relação à massa da mistura reacional) e 30 min de reação.



FIGURA 4.3 - Sistema reacional contendo 6 semi-reatores de 20 mL. (Fonte: acervo pessoal).

A conversão em acetato de etila e metanol foi monitorada por cromatografia gasosa com detecção por ionização na chama (GC-FID), utilizando coluna capilar de sílica fundida Rtx®-1 (30 m x 0.32 mm x 3 μm). Empregando

hélio como gás de arraste com fluxo total de 115 mL/min e 2,18 mL/min na coluna, com velocidade linear de 40 cm/s, taxa de split 150 e volume de injeção 1 μ L. Seguindo condições programadas de temperatura em tempo total de 10 min: forno (65 °C), injetor (150 °C) e detector (170 °C).

Para o catalisador que se mostrou mais ativo (CaLiZrO_3) foram feitas observações sobre a ocorrência de contribuição homogênea. Assim, o catalisador foi removido do meio reacional por centrifugação, seguida de filtração, após 5 min de reação. A composição do filtrado foi analisada por GC-FID e a solução remanescente foi exposta novamente às mesmas condições reacionais, retirando-se alíquotas periodicamente (10, 30, 60 e 90 min) para análise cromatográfica. Concomitantemente, foi feito um estudo cinético da reação sob as mesmas condições de síntese e análise. A influência da razão éster/etanol foi também avaliada para este óxido utilizando-se três diferentes proporções molares (1:6, 1:9 e 1:12).

Mediante os resultados dos experimentos anteriores, a atividade e estabilidade dos catalisadores CaZrO_3 , Li_2ZrO_3 e CaLiZrO_3 foi, então, estudada por meio de testes de reuso para um maior número de bateladas (6 ciclos reacionais consecutivos). Empregando-se as seguintes condições otimizadas: temperatura de 50°C, razão molar acetato de metila/etanol igual a 1:12, 10 % m/m de catalisador e 30 min de reação. O catalisador foi separado do meio reacional por centrifugação em duas etapas de 5 min (5000 e 9000 rpm, respectivamente). Os sólidos recuperados foram secos nos próprios frascos reacionais a 50°C antes de serem reutilizados e a fase líquida foi analisada por GC-FID.

Além disso, para avaliar a ocorrência de lixiviação, foi realizada a determinação de Ca, Li e Zr na fase líquida centrifugada de cada ciclo reacional por ICP OES. Para tanto, uma alíquota da amostra foi introduzida em frasco de vidro e aquecida a 60°C para eliminar os solventes orgânicos, evitando extinção do plasma de argônio durante a análise. Após evaporação do solvente, foi adicionada solução de HNO_3 1% v/v ao sólido remanescente.

4.3.5 - Avaliação catalítica na reação de transesterificação etílica com óleo de soja

Os ensaios de avaliação catalítica com óleo vegetal (soja) foram realizados para o catalisador que se mostrou mais ativo na reação de transesterificação entre acetato de metila e etanol. Esses ensaios foram realizados utilizando o mesmo sistema reacional usado nos testes para a transesterificação modelo.

As condições reacionais utilizadas foram: temperatura de 50°C, tempo de 30 min, razão molar 1:12 (óleo/etanol) e 10 % m/m de catalisador (em relação à massa de óleo). O catalisador foi misturado ao etanol no semi-reator e, após homogeneização, acrescentou-se o óleo. Após o tempo estabelecido, o frasco reacional foi imerso em gelo com o intuito de cessar a reação. O catalisador foi facilmente separado por centrifugação a 5000 rpm por 5 min.

A purificação do produto consistiu na centrifugação da fase líquida por 5 min a 8000 rpm e lavagem com água quente à 50°C, seguida por centrifugação. Neste processo, a fase leve composta por biodiesel foi separada da fase pesada contendo os subprodutos, mantendo-se a fase leve em estufa a 60°C por 1h para eliminar água e etanol residual.

O acompanhamento do rendimento da reação foi feito pela análise de ésteres totais por GC-FID equipado com coluna capilar Rtx®-Wax (30m x 0,32mm x 0,25µm), de acordo com a norma padrão europeia EN14103, com quantificação por padronização interna. O injetor foi operado no modo split a uma temperatura de 250 °C com taxa de 50:1 e velocidade linear de 45 cm/s, sendo que o volume de injeção foi de 1 µL. Hélio foi usado como gás de arraste com fluxo na coluna de 2,18 mL/min. Programou-se o forno para operar em condições isotérmicas a 210 °C com tempo total de 25 minutos e a temperatura do detector a 250 °C. O preparo da amostra consistiu na mistura de 50 mg de produto

purificado a 1 mL de solução 10 mg/mL de heptadecanoato de metila, preparada em heptano como solvente.

4.3.6 – Montagem de sistema micro-ondas caseiro equipado com reator rotativo de leito fixo (RPB)

Foi feita a montagem de sistema de micro-ondas caseiro adaptado para operar com um reator rotativo RPB para aplicação na reação de transesterificação etílica sob catálise heterogênea para produção de biodiesel.

Utilizou-se um forno de micro-ondas caseiro de potência máxima de 900W disposto em uma base de madeira com elevação para coleta do produto pela parte inferior. O controle de voltagem do forno foi desativado do painel eletrônico do equipamento, para ser controlado externamente por um transformador variador de tensão e voltagem para ajuste da potência enviada ao magnetron. Além disso, o motor do prato giratório foi desativado. Foram feitas aberturas na parte superior para entrada dos reagentes e agitador.

O RPB na forma cilíndrica esquematizado na Figura 4.4 foi construído em politetrafluoretileno (PTFE), material transparente às micro-ondas, nas seguintes dimensões: raio interno (r_1) de 1 cm, raio externo (r_2) de 2,5 cm e altura interna (h) de 1 cm. Para montagem do sistema composto por reator rotativo e micro-ondas adaptado (RPB + MW), esquematizado na Figura 4.5, o reator foi fixado pelo centro ao eixo de um agitador mecânico.

O leito a ser rotacionado pelo eixo do motor foi alimentado por dois injetores (tubos em teflon) inseridos no interior do centro do disco, onde ocorre a entrada dos reagentes etanol e óleo a serem misturados por aceleração centrífuga. Os tubos injetores foram conectados à mangueiras Masterflex tygon cole-parmer L/S 16 na parte externa do forno, passando por bombas peristálticas para levar os reagentes ao reator (Bomba 1 = óleo; Bomba 2 = etanol).

Além disso, utilizou-se um funil em polipropileno com saída para fora do forno pela parte inferior para a coleta do produto em proveta graduada. Por força centrífuga, os produtos saem do reator se deparando com as paredes do funil, apresentando visivelmente uma prévia separação das fases leve e pesada, facilitando a purificação dos produtos.

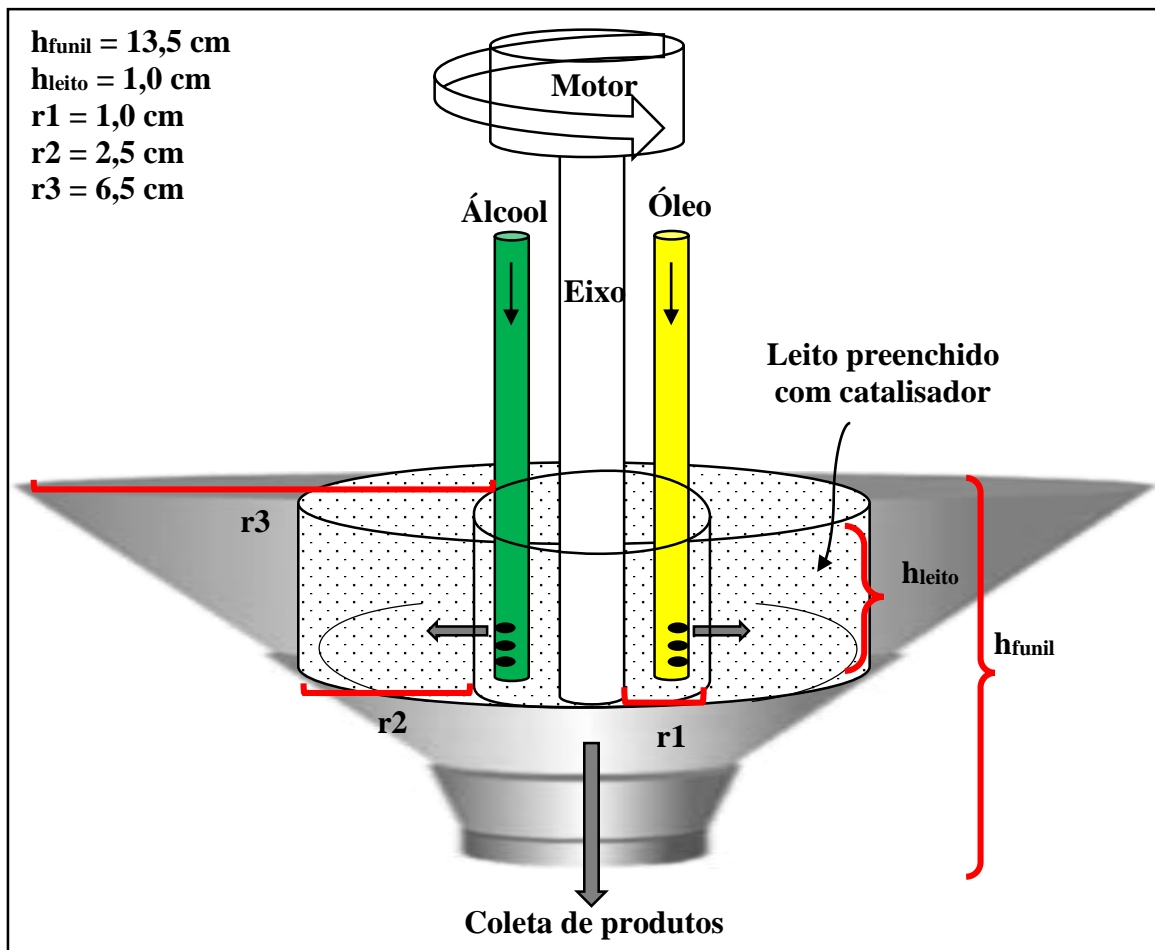


FIGURA 4.4 - Esquema de RPB com suas dimensões reais (construído baseado em trabalho desenvolvido por Chen et al. ⁽⁷⁹⁾).

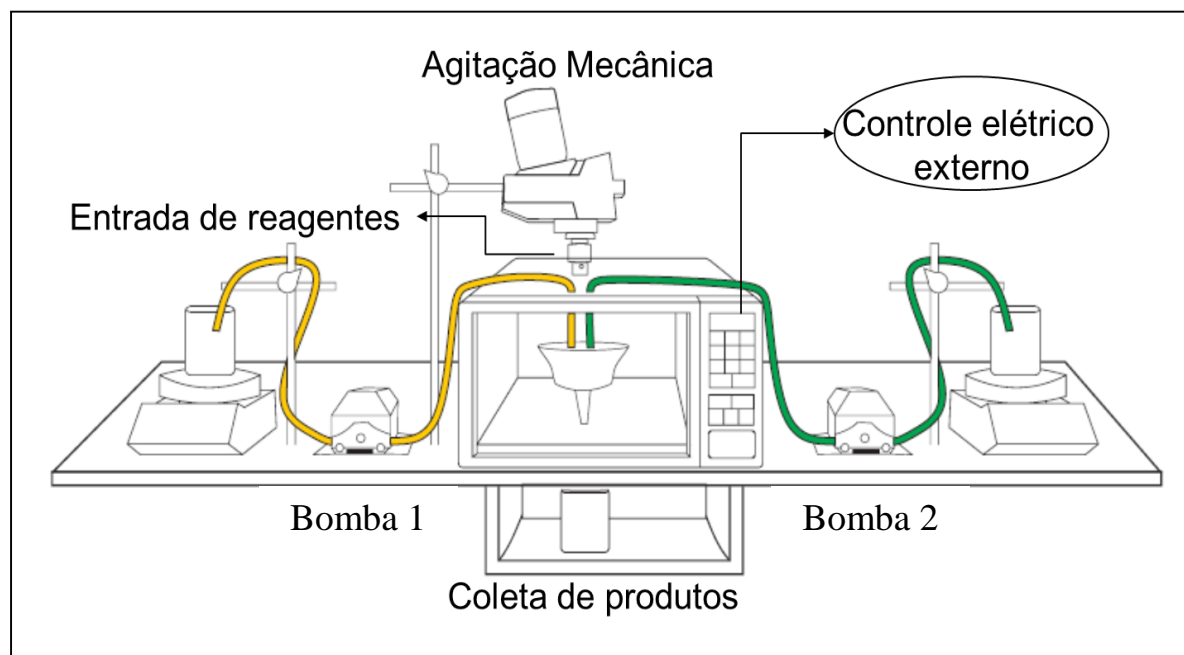


FIGURA 4.5 - Esquema do Sistema RPB + MW. (Fonte: acervo pessoal).

Os testes reacionais foram realizados variando-se fluxo de reagentes, tipo de leito fixo, como massa de catalisador e forma física, e agitação mecânica. Fixando-se a temperatura a 60°C e tempo de 1 minuto para coleta de produtos, empregando a potência máxima do forno (900 W).

Os ensaios foram feitos com o RPB preenchido parcialmente sob as seguintes formas:

- a) catalisador impregnado em esferas de alumina pelo método de umidade incipiente (9 g de alumina + 9 g de alumina impregnada com no máximo 0,9 g de catalisador);
- b) catalisador em pó (1g sem macerar);
- c) catalisador em pó (1,5 g) + esferas de vidro (20 g);
- d) catalisador em pó (1,5 g) + esferas de vidro (20 g) sem incidência de radiação micro-ondas.

As bombas peristálticas foram ajustadas e calibradas para operar com fluxos de reagentes equivalente a razão molar óleo/etanol igual a 1:12. Para volume total de aproximadamente 130 mL, utilizou-se fluxos de etanol de 51,6

mL min⁻¹ e de óleo igual a 70,5 mL min⁻¹. Para volume total de cerca de 20 mL, utilizou-se fluxos de etanol de 8,5 mL min⁻¹ e de óleo igual a 11,5 mL min⁻¹.

A agitação mecânica foi realizada com intensidades de 350 rpm para os casos (a) e (b) de preenchimento do RPB; 600 rpm para a forma (c) de preenchimento e 520 rpm para os casos (c) e (d). Após a coleta, os produtos foram inseridos em banho de gelo para cessar a reação por completo. Foram realizados os mesmos procedimentos de purificação e análise por GC-FID mencionados no capítulo 4.3.5.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2 – Síntese de óxidos do tipo ABO_3 por reação de combustão

A formação do óxido $CaZrO_3$ por combustão foi observada após 5 min de reação, enquanto que para a obtenção do $CaLiZrO_3$ e do Li_2ZrO_3 , o tempo máximo de reação foi de 4,44 min.

Para formação de óxidos contendo lítio, a ebulição da mistura se iniciou em um tempo inferior à 1,00 min de reação, havendo iminência de combustão após 4,10 min. O processo de combustão se iniciou em um tempo de 4,34 min, sendo o seu término registrado para um tempo $t = 4,44$ min.

Houve a formação de um pó branco fino, volumoso e muito leve. Estes tempos foram determinados e registrados por filmagem e observação visual das reações e encontram-se ilustrados na Figura 5.1, que mostram imagens captadas em diferentes tempos de reação no processo de formação do óxido Li_2ZrO_3 . O comportamento foi similar para os outros materiais sintetizados.

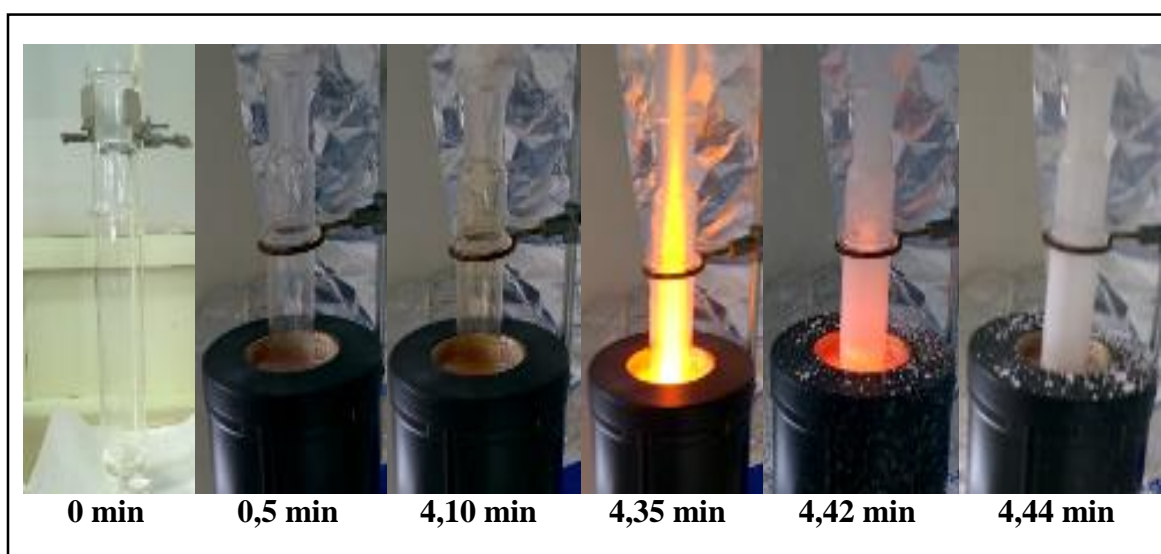


FIGURA 5.1 - Sequência de etapas na formação de Li_2ZrO_3 por reação de combustão.

A síntese de óxidos empregando o método de combustão em solução é geralmente de fácil execução, rápida e de baixo custo. As reações exotérmicas autossustentáveis levam a compostos nanocristalinos de alta pureza e boa homogeneidade, sendo que a temperatura elevada gerada pela chama permite expelir impurezas e eliminar eventuais contaminantes residuais provenientes dos reagentes⁽⁴⁹⁾.

A síntese por combustão envolve reação exotérmica entre um combustível orgânico nitrogenado e um oxidante, habitualmente os nitratos dos metais de interesse, levando à formação de pó bastante volumoso e altamente homogêneo⁽⁸⁶⁾.

Ianos e Barvinschi notaram a formação de um pó puro e cristalino de CaZrO_3 a partir da reação de combustão, enquanto que com o uso do método cerâmico, os autores constataram a formação de diversas fases cristalinas⁽⁵¹⁾.

5.3 – Caracterização de catalisadores

5.3.1 – Avaliação de procedimentos de decomposição ácida de óxidos por radiação micro-ondas para determinação elementar

Diversas técnicas analíticas foram empregadas na caracterização dos materiais sintetizados, incluindo a avaliação de procedimentos alternativos para o preparo e determinação da composição das amostras.

Sabe-se que materiais cerâmicos, silicatados e óxidos multimetálicos são compostos de difícil dissolução. Métodos para promover a decomposição de óxidos de zircônio foram desenvolvidos empregando-se água régia invertida e ácido tetrafluorbórico, sendo os resultados avaliados por diversas técnicas espectroanalíticas.

Foram feitos testes iniciais com soluções de HNO_3 50% (v/v) e constatou-se que, não foi possível o uso de ácidos diluídos para digestão dos materiais em estudo, devido à ocorrência imediata de precipitação de sólidos insolúveis de zircônio.

A digestão ácida assistida por radiação micro-ondas dos óxidos sintetizados utilizando mistura de ácidos nítrico e clorídrico, na proporção de água régia invertida (3:1), possibilitou a obtenção de soluções límpidas, sem a presença de precipitados, indicando a solubilização total das amostras.

Tem sido relatado que Zr em soluções ácidas precipita na forma de sais insolúveis. Porém, isso não é observado em presença de fluoretos ou oxalatos⁽⁶²⁾. Além disso, esse elemento bem como Ca, pode ser passivado em presença de HNO_3 , havendo formação de óxido insolúvel, que por sua vez pode recobrir a superfície metálica atuando como uma película protetora, o que dificulta o ataque ácido ao metal⁽⁸⁷⁾.

Dessa forma, HF seria o reagente mais adequado para solubilizar Zr e seus compostos insolúveis. Embora, em pesquisa realizada por Niemelä et al., foi constatado que o uso de água régia associada à radiação micro-ondas foi eficiente na digestão de materiais catalíticos similares à zircônia, como alumina, titânia e céria, não sendo observada diferença considerável em relação ao método que emprega ácido fluorídrico⁽⁶¹⁾.

A adição de espécies complexantes ao HNO_3 , tais como HCl, pode contribuir para a dissolução de materiais, já que espécies Cl^- são agentes complexantes altamente eficientes. A mistura composta por HCl e HNO_3 (3:1 v/v), conhecida por água régia, apresenta forte capacidade de oxidar metais. Essa mistura numa proporção invertida, ou seja, $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1 v/v) é conhecida como água régia invertida (Lefort)⁽⁸⁷⁾.

Tal mistura, proporciona liberação de espécies voláteis mais estáveis em relação à água régia convencional, evitando um aumento excessivo de pressão em sistemas fechados. Wang et al. investigaram a mistura água régia nas duas

diferentes proporções mencionadas para digestão de materiais geológicos, onde concluíram que água régia invertida proporcionou maiores recuperações, devido à formação de íons estáveis em solução e atenuação na liberação de espécies de Cl^- voláteis⁽⁸⁸⁾.

Nesse trabalho, diferentes misturas ácidas foram avaliadas para digestão dos óxidos contendo Li e Zr. A mistura ácida M1 representa a mistura $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (3:1 v/v) + H_2O_2 , enquanto que a mistura M2 representa a mistura $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (3:1 v/v) + HBF_4 . Os digeridos obtidos com as misturas M1 e M2 foram analisados por MIP OES e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.1.

Água régia invertida foi empregada visando maior eficiência, já que o uso isolado dos ácidos HNO_3 e HCl não é eficaz para a decomposição dos materiais em estudo. Além disso, foi avaliada a presença de diferentes componentes na mistura, tais como H_2O_2 e HBF_4 com intuito de aumentar o poder oxidativo da mistura ácida, promovendo dissolução total dos óxidos. O uso de HBF_4 leva à formação de íons hidroxifluorboratos, o que é menos prejudicial que a presença de íons F^- , que ocorre quando empregado o HF.

O H_2O_2 é considerado um agente oxidante auxiliar adequado para dissolução de materiais de difícil digestão, como aço por exemplo, atua aumentando o poder oxidante do ácido, gerando apenas H_2O como produto de decomposição⁽⁸⁷⁾. Assim, a presença desse componente promove além do aumento do potencial oxidativo, também um leve efeito diluidor dos ácidos, minimizando aumento demasiado de pressão e riscos de explosão em sistemas fechados.

Ambos os métodos se mostraram adequados para a decomposição dos óxidos sintetizados, porém os resultados obtidos com a mistura M1 indicaram menor variabilidade (menores desvios padrão).

TABELA 5.1 - Concentração percentual em massa (% m/m, média \pm desvio padrão, n = 3) nos óxidos digeridos com M1 e M2 determinados por MIP OES.

Óxido	Mistura 1			Mistura 2		
	Li	Ca	Zr	Li	Ca	Zr
Li ₂ ZrO ₃	8,53 \pm 0,13	-	56,0 \pm 0,60	9,19 \pm 0,94	-	45,3 \pm 5,99
Esperado	9,10 %	-	59,6 %	9,10 %	-	59,6 %
*CaLiZrO ₃	2,10 \pm 0,01	20,5 \pm 0,38	45,1 \pm 1,48	2,20 \pm 0,26	16,6 \pm 3,14	38,5 \pm 8,11

*Óxido representado sem os índices estequiométricos.

Os teores elementares de Ca, Li e Zr presentes nos três óxidos digeridos com M1 também foram determinados por ICP OES, já que este foi o método que apresentou menores desvios por MIP OES, sendo os resultados apresentados na Tabela 5.2.

TABELA 5.2 - Percentual mássico determinado por ICP OES (% m/m, média \pm desvio padrão, n = 3) dos elementos químicos nos óxidos sintetizados e decompostos com o emprego da mistura M1.

Catalisador	[Ca]	[Li]	[Zr]
CaZrO ₃	22,3 \pm 0,60	-	50,4 \pm 0,68
Teor Esperado	22,4	-	50,9
Li ₂ ZrO ₃	-	9,16 \pm 0,08	60,4 \pm 0,47
Teor Esperado	-	9,10	59,6
**CaLiZrO ₃	21,5 \pm 1,08	2,40 \pm 0,24	48,7 \pm 1,90

*Óxido representado sem os índices estequiométricos.

Mediante os valores de percentual elementar mássico determinados por ICP OES, foi possível estabelecer por estequiometria a fórmula molecular do

zirconato de cálcio/lítio sintetizado, como sendo $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,6}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_3$, seguindo o princípio de eletroneutralidade exigido para formação de uma estrutura perovskita. Os limites de quantificação (LOQs) obtidos para Ca, Li e Zr foram 0,097, 0,024 e 0,009 mg/L, respectivamente.

Os valores de LOQs foram calculados considerando o conceito da concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC), valor estabelecido pela IUPAC^(89,90), correspondente à concentração do analito que gera um sinal equivalente à intensidade de emissão de fundo na linha considerada, que possibilita verificar mais claramente os efeitos do ambiente espectral em relação ao cálculo convencional.

O cálculo de LOQ por ICP OES envolvendo o BEC foi estabelecido conforme as equações (5.3):

$$\text{BEC} = \frac{C_{sr}}{\text{SBR}} \quad \text{SBR} = \frac{I_{sr} - I_{bco}}{I_{bco}} \quad \text{LOD} = \frac{3 \times \text{BEC} \times \text{RSD}_{bco}}{100} \quad \text{LOQ} = 3,3 \cdot \text{LOD} \quad (5.3)$$

Onde, C_{sr} é a concentração de solução de referência; SBR é a razão sinal analítico/sinal de fundo; I_{sr} e I_{bco} são as intensidades de emissão do sinal da solução de referência e do branco analítico, respectivamente; RSD é o desvio padrão relativo para 10 medidas da solução do branco analítico, LOD refere-se ao limite de detecção e LOQ ao limite de quantificação.

Os valores determinados de percentual mássico, quando comparados aos teores nominais teóricos, proporcionaram recuperações entre 92 e 101% em relação aos percentuais estequiométricos, conforme pode ser observado na Tabela 5.3. Além disso, foram observados baixos limites de quantificação, indicando eficiência na decomposição dos óxidos e boa exatidão do método.

TABELA 5.3 - Recuperação (%) obtida para os óxidos sintetizados em comparação aos valores teóricos, após decomposição por radiação micro-ondas e emprego da mistura M1 determinados por ICP OES e MIP OES.

Catalisador	ICP OES			MIP OES		
	Li	Ca	Zr	Li	Ca	Zr
CaZrO ₃	-	100	99	-	-	-
Li ₂ ZrO ₃	101	-	101	94	-	94
Ca _{0,9} Li _{0,6} Zr _{0,9} O ₃	100	101	101	92	97	94

Os materiais também foram analisados por WD-XRF, sendo os resultados apresentados na Tabela 5.4. Não foi possível detectar Li, em função de sua baixa faixa de energia (0 - 0,25 keV). Dessa forma, determinou-se a fração de massa de Ca e Zr por normalização. Foram observados resultados concordantes com os já obtidos por ICP OES e MIP OES.

TABELA 5.4 - Percentual mássico (% m/m, média ± desvio padrão, n = 3) dos elementos químicos nos óxidos determinados por WD-XRF.

Catalisador	[Ca]	[Zr]
CaZrO ₃	21,3 ± 0,20	51,6 ± 0,25
Teor Esperado	22,4	50,9
Li ₂ ZrO ₃	-	55,6 ± 0,29
Teor Esperado	-	59,6
Ca _{0,9} Li _{0,6} Zr _{0,9} O ₃	20,7 ± 2,79	44,5 ± 2,81
Teor Esperado	21,2	48,2

Dessa forma, um quadro comparativo (Tabela 5.5) entre as técnicas empregadas para análise de Ca e Zr pode ser elaborado, sendo possível observar

boa aproximação entre os resultados obtidos a partir das três técnicas analíticas.

Esses dados foram comparados por meio do teste *t* pareado, não sendo observadas diferenças significativas no intervalo de 95% de confiança entre os teores determinados de Ca e Zr nos óxidos CaZrO_3 e CaLiZrO_3 .

Contudo, no composto Li_2ZrO_3 os resultados de concentração de Zr obtidos por ICP OES foram estatisticamente diferentes quando comparado com os dados determinados por MIP OES e WD-FRX, que foram concordantes. Mesmo assim, ressalta-se que, conforme cálculos estequiométricos, os valores determinados por ICP OES são mais próximos dos valores teóricos e apresentaram menores desvios.

TABELA 5.5 - Comparação dos teores elementares determinados por diferentes técnicas.

Catalisador	[Ca] % m/m			[Zr] % m/m		
	ICPOES	MIP-OES	XRF	ICPOES	MIP-OES	XRF
CaZrO_3	22,3	-	21,3	50,4	-	51,6
Li_2ZrO_3	-	-	-	60,4	56,0	55,6
CaLiZrO_3	21,5	20,5	20,7	48,7	45,1	44,5

5.3.2 - Avaliação das propriedades físico-químicas texturais e estruturais dos catalisadores

As propriedades de cada óxido sintetizado foram estudadas de modo a contribuir para compreensão do seu comportamento catalítico nas reações de transesterificação.

A Figura 5.2 mostra os difratogramas dos óxidos sintetizados por combustão, onde é possível notar a presença de picos de difração intensos e de simetria bem definida, indicando um alto grau de cristalinidade, que é uma característica típica de estruturas de óxidos do tipo perovskita⁽¹⁵⁾.

A amostra CaZrO_3 mostrou um pico principal simples com ângulo 2θ em 31,55, sugerindo uma simetria ortorrômbica (JCPDS: 76-2401)⁽⁵¹⁾. De acordo com Merino et al. é possível diferenciar as simetrias ortorrômbica e romboédrica simplesmente pela análise do pico de difração de maior intensidade. Nas estruturas ortorrômbicas, o pico principal é simples, enquanto que nas romboédricas observa-se um pico mais intenso na forma de dubleto⁽⁹¹⁾.

O DRX do composto Li_2ZrO_3 apresentou estrutura monoclinica, típica deste óxido na forma pura (JCPDS: 16-0263)⁽⁹²⁾. CaLiZrO_3 apresentou alta similaridade com o perfil de óxido do tipo perovskita de fórmula $\text{Ca}_{0,97}\text{Li}_{0,03}\text{Ta}_{0,03}\text{Zr}_{0,97}\text{O}_3$ (JCPDS 82-1926) e sistema cristalino ortorrômbico⁽⁹³⁾. Não foi encontrado na literatura especializada nenhum outro material já sintetizado cuja composição fosse mais próxima desse óxido misto do tipo perovskita composto por Ca e Li sintetizado neste trabalho.

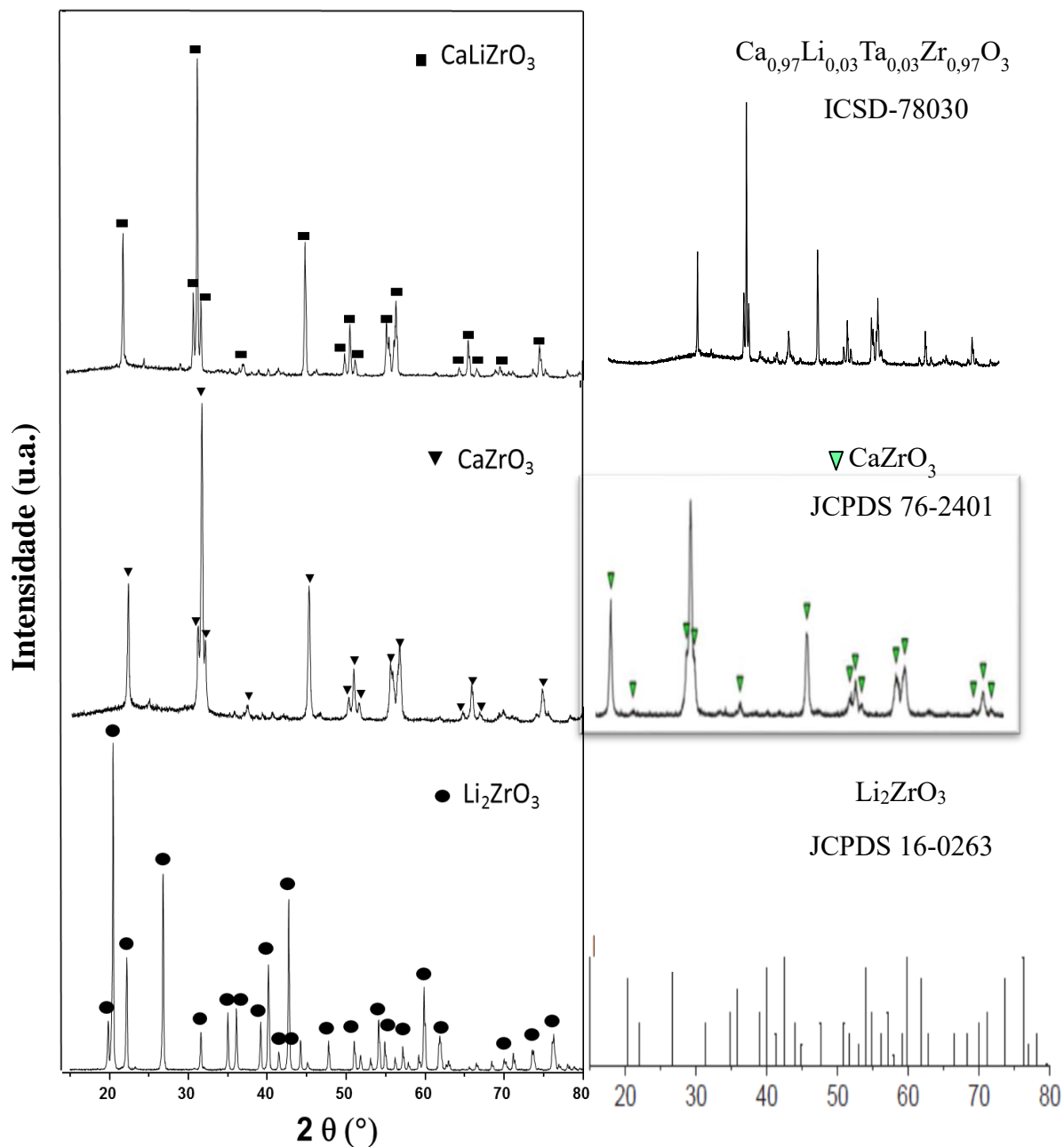


FIGURA 5.2 - Difratomogramas de raios X dos catalisadores sintetizados, com os respectivos difratogramas de referência à direita^(51,92,93).

O refinamento das estruturas cristalinas dos materiais sintetizados foi realizado pelo método de Rietveld, utilizando o programa GSAS e os dados obtidos por difração de raios X.

O refinamento é realizado a partir das informações observadas no difratograma do material sintetizado, comparado ao difratograma referencial calculado com base na estrutura cristalina esperada, obtido de uma base de dados confiável, de forma que os difratogramas se aproximem ao máximo. Assim, os resultados obtidos no final do refinamento representam a estrutura cristalina real do material em estudo.

Os parâmetros de cela obtidos, após o refinamento, para a fase ortorrômbica de CaZrO_3 (37264-ICSD) foram: $a = 5,7669 \text{ \AA}$, $b = 8,0242 \text{ \AA}$ e $c = 5,5990 \text{ \AA}$, resultando em $V = 258,11 \text{ \AA}^3$ e $d = 4,65 \text{ g cm}^{-3}$ com $\chi^2 = 2,364 \%$ e $R_{wp} = 4,63 \%$.

O refinamento de CaLiZrO_3 (78030-ICSD), também de sistema ortorrômbico, convergiu com os parâmetros $a = 5,7585 \text{ \AA}$, $b = 8,0137 \text{ \AA}$, $c = 5,5875 \text{ \AA}$, $V = 257,85 \text{ \AA}^3$ e $d = 4,388 \text{ g cm}^{-3}$, $\chi^2 = 5,975 \%$ e $R_{wp} = 8,02 \%$.

Para o sistema monoclinico Li_2ZrO_3 (35236-ICSD) os parâmetros observados ao final do refinamento foram $a = 5,4249 \text{ \AA}$, $b = 9,0297 \text{ \AA}$, $c = 5,4193 \text{ \AA}$, $V = 244,92 \text{ \AA}^3$ e $d = 4,152 \text{ g cm}^{-3}$ com $\chi^2 = 5,897 \%$ e $R_{wp} = 4,37 \%$.

Os dados e parâmetros de latência para as fichas cristalográficas padrão de referência são listados na Tabela 5.6. Os resultados de refinamento de Rietveld foram compatíveis com os dados de referência e estão compilados na Tabela 5.7.

TABELA 5.6 - Dados e parâmetros de latência referentes às fichas cristalográficas padrão de referência.

Óxido Fase	Parâmetros de Rede Å			Dados de cela	
	a	b	c	V (Å ³)	d (g cm ⁻³)
CaZrO ₃ (37264*)	5,5912 $\alpha = 90^\circ$	8,0171 $\beta = 90^\circ$	5,7616 $\gamma = 90^\circ$	258,26	4,61
CaLiZrO ₃ (78030*)	5,7515 $\alpha = 90^\circ$	8,0138 $\beta = 90^\circ$	5,5922 $\gamma = 90^\circ$	257,75	4,66
Li ₂ ZrO ₃ (35236*)	5,4218 $\alpha = 90^\circ$	9,0216 $\beta = 112,71^\circ$	5,4187 $\gamma = 90^\circ$	244,50	4,13

*Fichas obtidas pelo banco de dados cristalográficos do ICSD.

Os indicadores de qualidade, Rwp e χ^2 , mostram que os refinamentos realizados foram bons, sendo que apenas para CaLiZrO₃ o valores foram maiores, devido ao uso de dados cristalográficos de referência (fase Ca_{0,97}Li_{0,03}Ta_{0,03}Zr_{0,97}O₃) diferentes daqueles da estrutura em estudo.

TABELA 5.7 - Resultados obtidos com o emprego do refinamento de Rietveld.

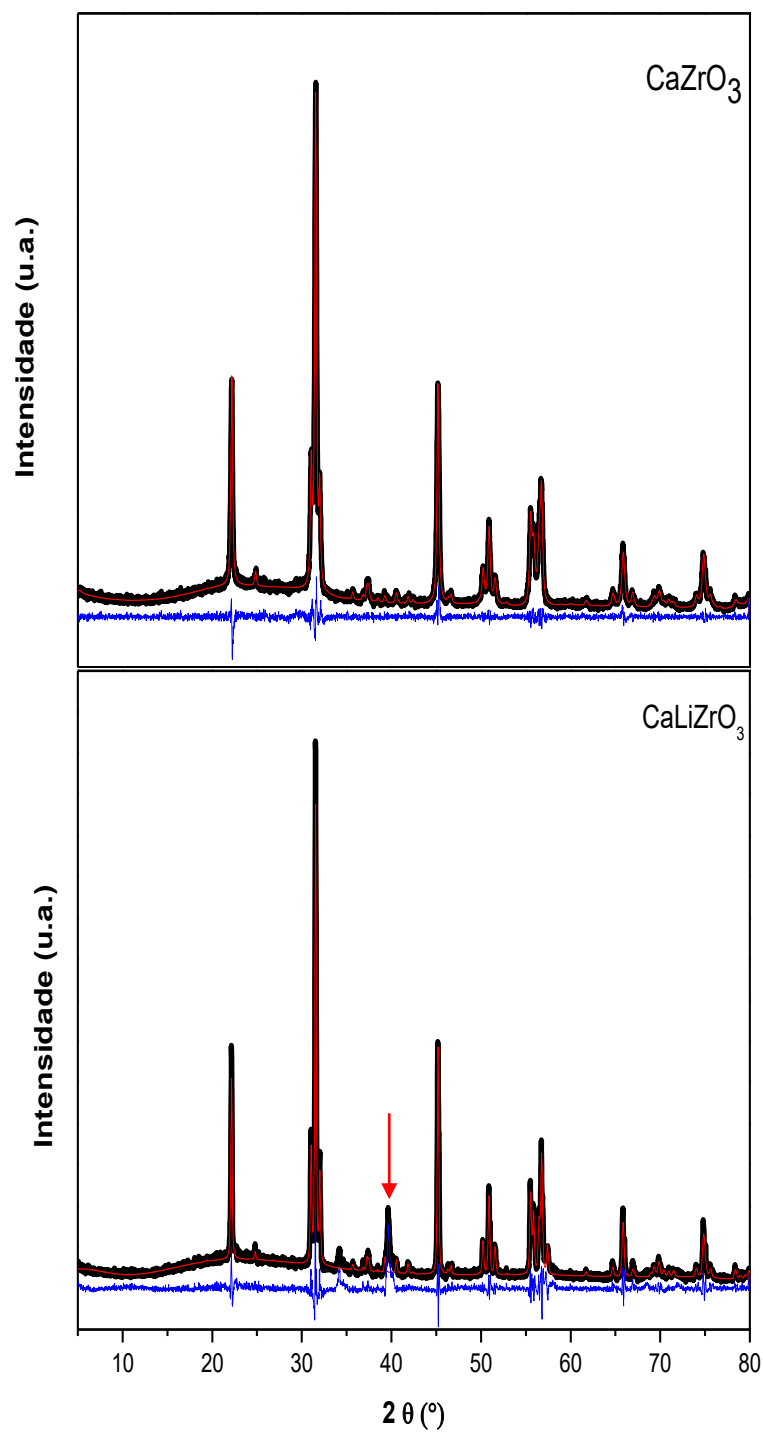
Óxido Fase	Parâmetros de Rede Å			Parâmetros de Convergência %	
	a	b	c	Rwp	χ^2
CaZrO ₃	5,7669	8,0242	5,5990	4,63	2,36
CaLiZrO ₃	5,7585	8,0137	5,5875	8,02	5,97
Li ₂ ZrO ₃	5,4249	9,0297	5,4193	4,37	5,89

O catalisador Li_2ZrO_3 apresentou valores de volume de cela unitária e de densidade menores em relação aos outros óxidos. Smith e West⁽⁹³⁾ reportaram um decréscimo nos parâmetros de cela unitária com a presença de Li na estrutura perovskita CaZrO_3 , que reduz o tamanho da cavidade formada pelo octaedro BO_6 , acomodando tanto os átomos de Ca quanto os de Li, sendo que a distorção do octaedro diminui com o aumento dos teores de Li.

Os íons Li^+ são excepcionalmente pequenos e tem uma alta razão carga/raio comparando-se com íons Ca^{2+} , e portanto, possui alta energia de latência. A substituição de íons Ca^{2+} (raio 0,99 Å) por íons menores de Li^+ (raio 0,68 Å) pode ocasionar a redução nos parâmetros de rede, inclusive o volume de cela unitária, conforme observado nos dados aqui obtidos^(93,94). Xia et al. observaram aumento nos parâmetros de latência quando houve substituição de íons Zr^{4+} (raio 0,86 Å) por Ca^{2+} em CaZrO_3 ⁽³³⁾.

A qualidade do refinamento pode ser melhor observada a partir dos gráficos de Rietveld para os óxidos do tipo perovskita contendo Ca (Figura 5.3) e para Li_2ZrO_3 (Figura 5.4).

O bom ajuste entre o perfil observado (vermelho) e o perfil calculado (preto) indica a qualidade do refinamento. No método de Rietveld os parâmetros são variados de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada seja um valor mínimo. Assim, os parâmetros são refinados através do método dos mínimos quadrados. Para o gráfico de CaLiZrO_3 observa-se a ausência de picos, devido ao fato da ficha cristalográfica de referência ser correspondente ao óxido contendo tântalo.

FIGURA 5.3 - Gráficos de Rietveld para CaZrO_3 e CaLiZrO_3 .

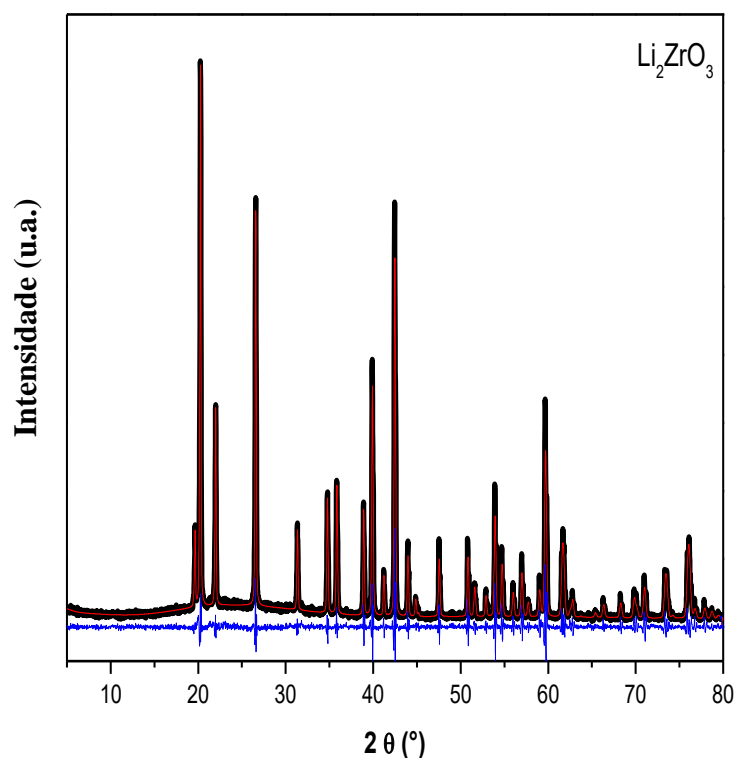


FIGURA 5.4 - Gráfico de Rietveld para Li_2ZrO_3 .

A formação da fase perovskita pode ser evidenciada por meio de limites toleráveis dos raios envolvidos. Uma medida desses limites é dada pelo fator de tolerância t , dado pela razão entre os raios iônicos conforme Equação 2.1. É ideal que os valores de t estejam entre 0,75 e 1,0. Os valores estabelecidos para os óxidos sintetizados Li_2ZrO_3 e CaZrO_3 , foram 0,79 e 0,99, respectivamente.

Dentre as características dos materiais, tem-se o tamanho do cristalito, considerado o diâmetro médio das partículas, calculado a partir da Equação de Scherrer (Equação 4.1), empregando a largura à meia altura do pico mais intenso. Tal propriedade é relevante para avaliar processos de desativação catalítica.

A área superficial específica calculada pela equação de BET, bem como o diâmetro dos poros e o tamanho de cristalito foram determinados e são apresentados na Tabela 5.8.

TABELA 5.8 - Área superficial específica, tamanho dos poros e de cristalito determinados para os catalisadores sintetizados.

Catalisador	Área superficial específica (m²/g)	Diâmetro Poros (nm)	Tamanho de cristalito (nm)
CaZrO ₃	22,7	14,8	43,9
Li ₂ ZrO ₃	2,30	9,10	210
Ca _{0,9} Li _{0,6} Zr _{0,9} O ₃	4,70	10,2	117

Observa-se que a adição de lítio à estrutura provoca uma redução considerável nos valores de área específica e tamanho dos poros, bem como aumento no tamanho de cristalito.

A incorporação de lítio, levando à formação de Ca_{0,9}Li_{0,6}Zr_{0,9}O₃, provocou redução considerável no valor de área específica e no tamanho dos poros (reduções em torno de 79% e 31%, respectivamente) em relação ao óxido CaZrO₃. Além de um aumento no tamanho de cristalito desse óxido, que passou de 43,9 para 117 nm.

Alguns autores^(17,95) associaram as modificações morfológicas causadas pela adição de Li⁺ ao efeito de sinterização, onde são geradas partículas com superfície e formas mais densas e redução da área específica dos catalisadores, por aglomeração das partículas.

Ou seja, um conjunto de partículas se aglomeram formando um corpo íntegro e de maior resistência mecânica. O diâmetro médio das partículas tende a aumentar com o aumento da porcentagem de lítio presente na amostra, o que vai de encontro aos resultados aqui obtidos, apresentados na Tabela 5.8.

A formação de partículas maiores pode levar à redução da área superficial específica, onde a adição ou substituição de um átomo por outro pode acarretar em alteração eletrônica em função da carga e modificação estrutural, pela diferença do raio atômico, influenciando o tamanho da partícula e o valor de

área⁽⁹⁶⁾. Dentre os materiais nanométricos, Li_2ZrO_3 apresentou o maior tamanho médio de cristalito (210 nm) e menores valores de área específica ($2,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e de diâmetro de poros (9,1 nm).

A Figura 5.5 mostra as micrografias obtidas por MEV-FEG para investigar a morfologia dos materiais. É possível notar inicialmente que todos os óxidos apresentam partículas em escala nanométrica.

Nota-se que o diâmetro médio das partículas tende a aumentar com o aumento da porcentagem de lítio presente na amostra, o que vai de encontro aos resultados de área específica e tamanho médio de cristalito anteriormente apresentados (Tabela 5.8).

É possível observar na Figura 5.5 que os óxidos contendo cálcio são formados por partículas altamente aglomeradas na forma de grânulos nanométricos, arredondados, angulares e irregulares. Esses óxidos apresentam superfícies geométricas de partículas esféricas, típicas de estruturas perovskitas⁽⁹⁷⁾.

A micrografia obtida para o Li_2ZrO_3 (Figura 5.5 c) mostra, entretanto, a presença de partículas fundidas, formando aglomerados maiores e com aparência mais densa (efeito da sinterização). Cruz et al. também observaram formação de partículas densas e aglomeradas, apresentando tamanho entre 0,5 e 1 μm na síntese de Li_2ZrO_3 por combustão usando LiOH e ureia⁽⁵³⁾.

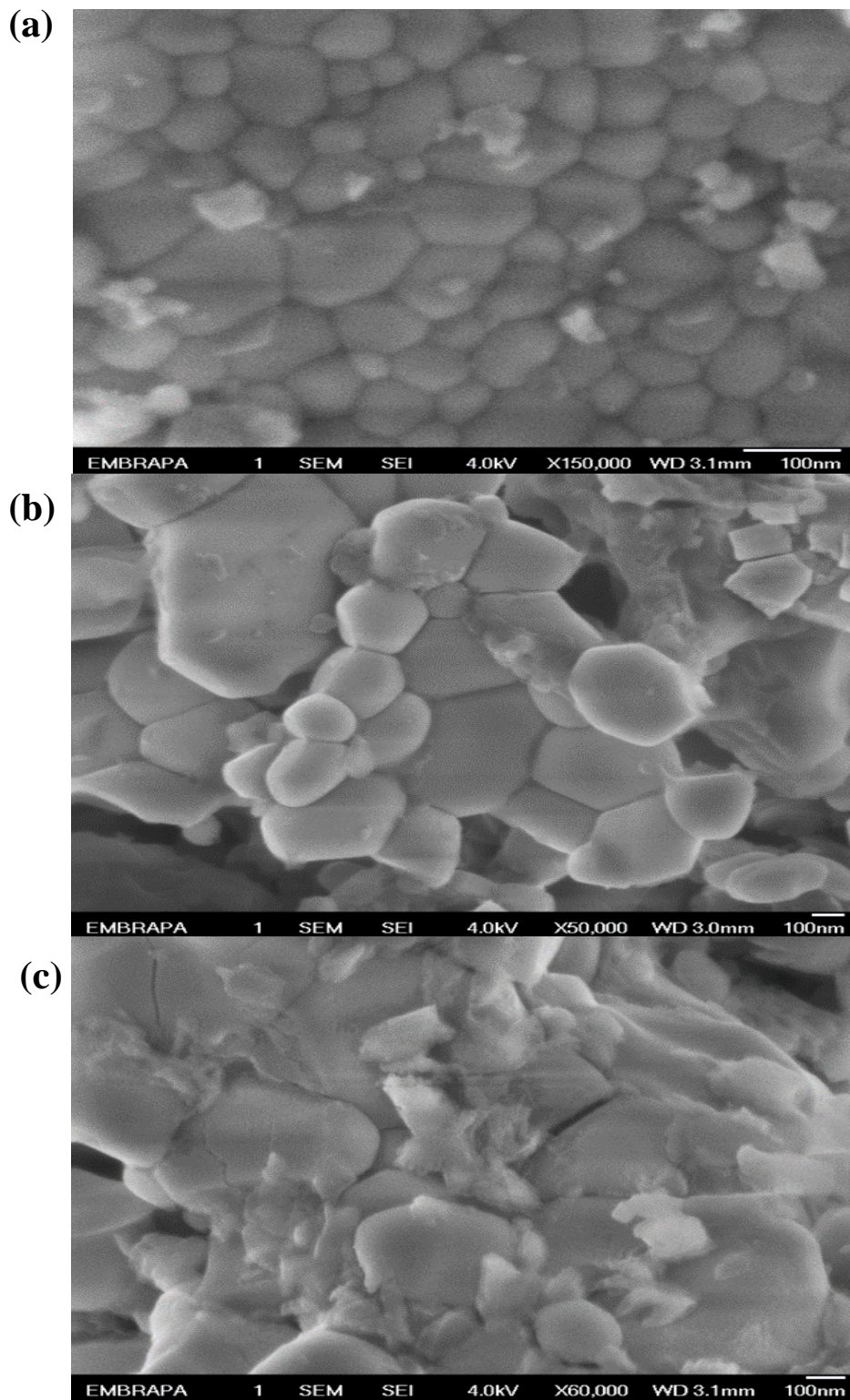


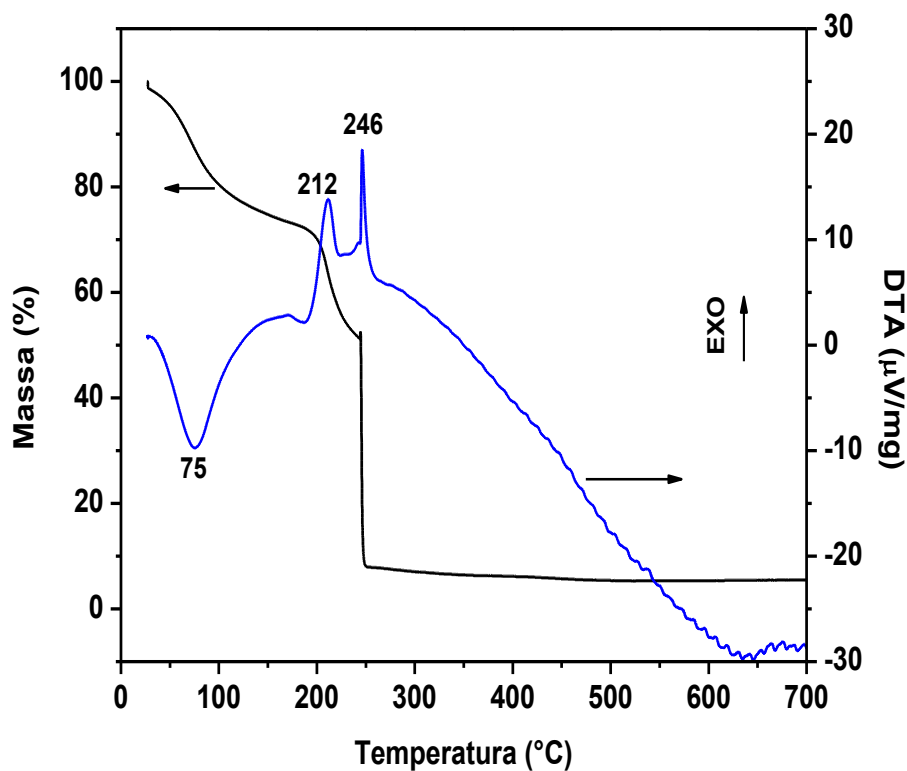
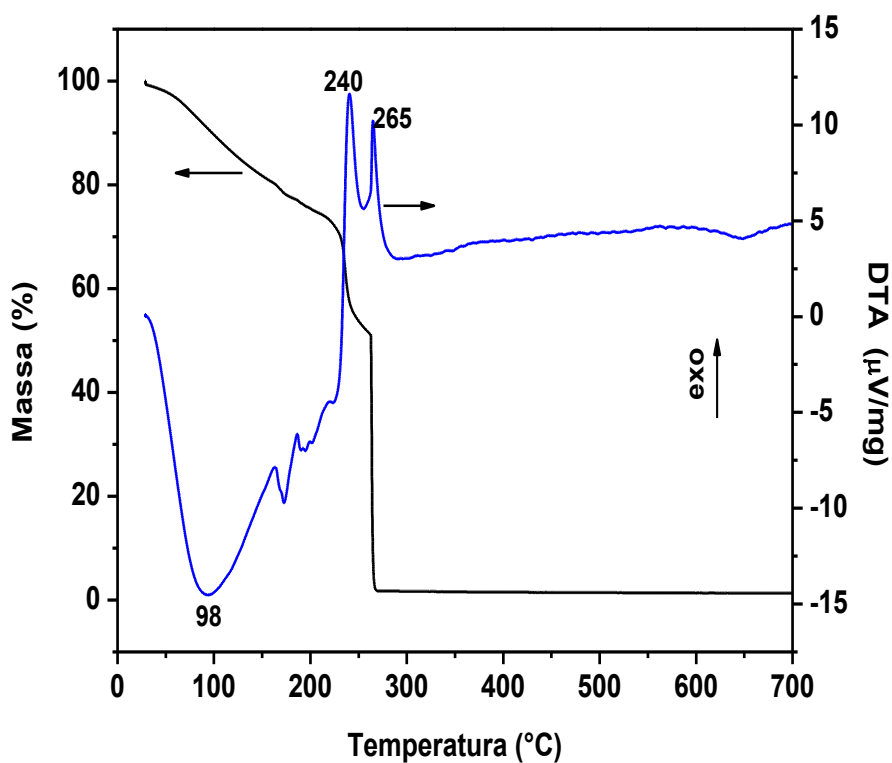
FIGURA 5.5 - Micrografias obtidas por MEV-FEG para os diferentes óxidos.
(a) CaZrO_3 ; (b) $\text{Ca}_{0.9}\text{Li}_{0.6}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$; (c) Li_2ZrO_3 .

Resultados de TG e DTA permitiram determinar as temperaturas em que ocorrem transformações dos compostos precursores que levaram à formação dos óxidos contendo lítio. Estes são apresentados nas Figuras 5.6 e 5.7, sendo possível observar a perda de massa em função da temperatura, representando as curvas TG, além da diferença entre as temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, representando as curvas DTA.

A curva DTA do precursor de Li_2ZrO_3 na Figura 5.6 indica que ocorre um processo endotérmico entre 60 e 150 °C, assinalado em 75 °C, com perda de cerca de 30 % de massa conforme curva TG, que pode estar associada com a remoção de água. O processo de ignição se inicia a aproximadamente 200°C, com picos exotérmicos entre 212 e 246 °C indicando a ocorrência de combustão, típico de processos oxidativos.

Concomitantemente, foi observada uma perda brusca de massa de cerca de 60%, provavelmente em decorrência da expansão do sólido formado na combustão. Devido ao fato de ser bastante leve e volumoso, tal sólido é facilmente expelido ou ejetado para fora do cadinho suporte de amostra. Crnkovic e colaboradores observaram comportamento de perda de massa similar, onde o associaram a um fenômeno denominado decrepitação⁽⁹⁸⁾.

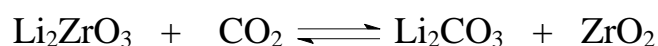
Pela curva DTA para precursor de CaLiZrO_3 demonstrada na Figura 5.7, observa-se que ocorre um processo endotérmico na faixa de 60 a 120 °C, assinalado em 98 °C, com perda de cerca de 30 % de massa relacionada à remoção de água, conforme curva TG. A ignição da reação de combustão iniciou em aproximadamente 200°C, com ocorrência de picos exotérmicos a 240 e 265 °C levando à perda de massa quase que totalmente. Ianos e Barvinschi notaram que no processo oxidativo de combustão da solução precursora para a formação de CaZrO_3 ocorreram picos exotérmicos à 245 e 255°C⁽⁵¹⁾, de forma semelhante aos resultados aqui obtidos.

FIGURA 5.6 – Curvas TG-DTA para solução precursora de Li_2ZrO_3 .FIGURA 5.7 – Curvas TG-DTA para solução precursora de CaLiZrO_3 .

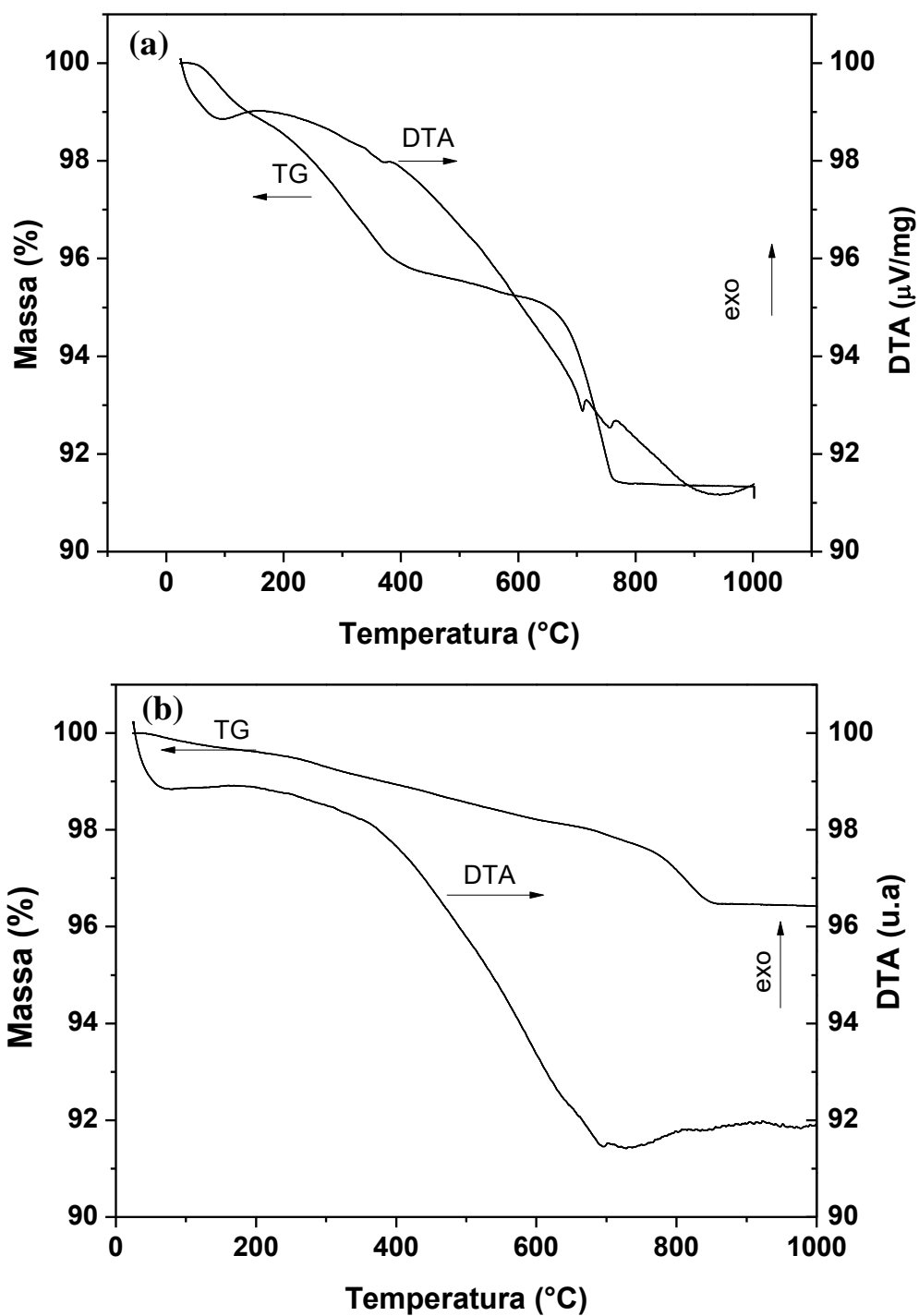
A estabilidade térmica dos óxidos contendo lítio também foi investigada e as curvas TG e DTA são mostradas nas Figuras 5.8 (a e b). Inicialmente, uma pequena perda de massa foi observada nos óxidos sintetizados, provavelmente devido à remoção de água adsorvida, uma vez que Li^+ tem por característica ser sensível à umidade⁽⁹⁹⁾.

Uma perda de massa de cerca de 9 % ocorreu até 700°C. O pó de CaZrO_3 apresentou resultados similares. Em trabalho prévio foi reportada perda de massa de 9% até 600°C para óxido perovskita CaZrO_3 , sendo atribuída à decomposição de compostos orgânicos remanescentes do combustível glicina, que permaneceram no meio após a combustão. Também foi observado um pico endotérmico logo após 600°C que pode ser decorrente de decomposição de CaCO_3 gerando CaO que reage com ZrO_2 para então formar CaZrO_3 ⁽⁴⁹⁾.

No intervalo de 600-800 °C é possível observar na Figura 5.8 (a) uma alteração na curva TG com uma perda de massa de cerca de 4%, acompanhada de picos endotérmicos pela curva DTA, para o óxido CaLiZrO_3 . Tais alterações também ocorrem de forma semelhante para Li_2ZrO_3 , porém é evidenciado de uma forma mais sutil pela Figura 5.8 (b), onde observa-se uma perda de massa de cerca de 2% no intervalo de temperatura mencionado, acompanhada de um pico endotérmico à 700 °C. Possivelmente, devido à presença de outras espécies ou pela ocorrência de alguma transformação química nesse intervalo de 600-800 °C. Hwang et al.⁽¹⁰⁰⁾ observaram uma mudança significativa de massa por TG durante processos de adsorção e dessorção de CO_2 a 500-800 °C para Li_2ZrO_3 , evidenciando formação de espécies de Li_2CO_3 e ZrO_2 , conforme a Equação 5.1.



(Equação 5.1)

FIGURA 5.8 - Curvas TG-DTA para os óxidos. a) CaLiZrO₃; b) Li₂ZrO₃.

Análise de FT-IR foi empregada para investigar os espectros dos materiais em forma de pó que foram sintetizados (Figura 5.9) e corroborar com as observações feitas por TG-DTA.

Pelos espectros de infravermelho, não foi possível evidenciar picos referentes à presença de intermediários orgânicos nas amostras. Com exceção da banda em torno de 3450 cm^{-1} , que está relacionada com o modo de vibração das ligações O-H de moléculas de água^(41,101) devida à absorção de umidade, todos os picos foram característicos dos materiais estudados^(41,102).

As bandas entre 860 e 400 cm^{-1} indicam a presença de ligações M-O⁽¹⁰³⁾, enquanto que os picos de absorção em aproximadamente 500 cm^{-1} são atribuídos às vibrações Zr-O^(103,104). No entanto, os picos de vibração de CO₂ observados no espectro a 1620 - 1500 cm^{-1} , correspondendo à ligação C=O^(100,101), são mais evidentes para os óxidos Li₂ZrO₃ e CaLiZrO₃.

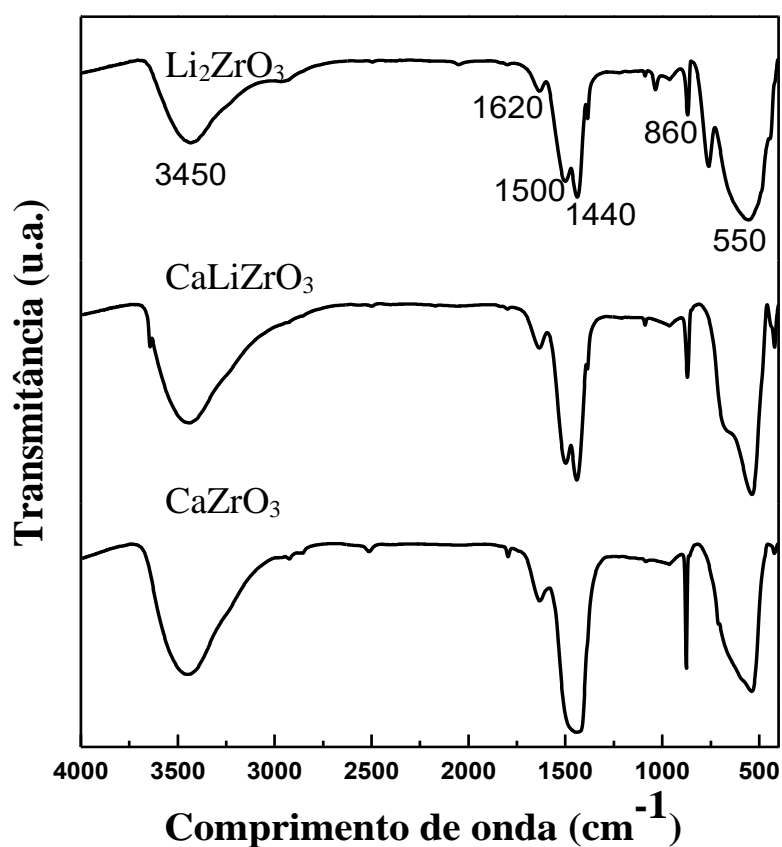
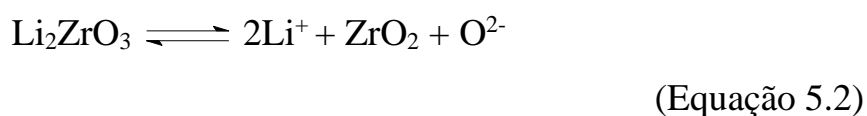


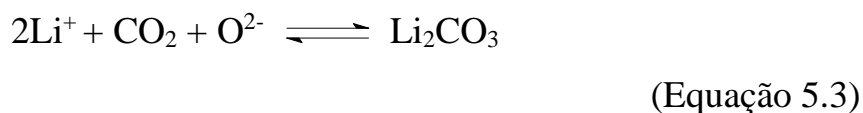
FIGURA 5.9 - Espectros FT-IR dos óxidos sintetizados.

Em vista disto, as mudanças de massa observadas para os óxidos contendo lítio nas curvas TG a 500-800 °C podem ser atribuídas às transformações químicas estruturais, que ocorrem devido ao CO₂ atmosférico adsorvido, de acordo como observado na análise de FT-IR. As curvas de DTA para CaLiZrO₃ mostraram processos endotérmicos na região mencionada.

Alguns autores observaram que Li₂ZrO₃ é um bom adsorvente de CO₂^(92,100,105). Nestes estudos, um mecanismo de reação a alta temperatura, propõe que a interação de CO₂ com a superfície dos compostos promove a formação de Li₂CO₃ na superfície e de uma densa camada de ZrO₂ no meio, recobrindo o Li₂ZrO₃ não reagido. De acordo com Hwang et al.⁽¹⁰⁰⁾ Li₂ZrO₃ pode liberar os íons Li⁺ e O₂⁻ numa reação reversível, conforme a Equação 5.2.



A presença de CO₂ atmosférico ocasiona formação de Li₂CO₃ a partir da reação como os íons Li⁺ e O²⁻ conforme Equação 5.3.



Assim, quando Li₂ZrO₃ foi exposto às altas temperaturas em presença de CO₂ ocorreu formação de espécies ZrO₂ e Li₂CO₃ na superfície. De acordo com alguns trabalhos, as espécies se distribuíram em camadas. Formando um sistema com o óxido não reagido no centro, recoberto por ZrO₂ e uma fina camada de Li₂CO₃ na superfície. Com o aquecimento e após a dessorção de CO₂ a 800 °C, ambas espécies de Li₂CO₃ e ZrO₂ reagem reversivelmente gerando novamente Li₂ZrO₃^(92,100,105).

A técnica de DTP-CO₂ foi utilizada para avaliar a basicidade dos catalisadores. Geralmente, quanto mais elevada é a temperatura de dessorção do CO₂, maior será a força dos sítios básicos. Além disso, a área sob os picos de dessorção está relacionada com a densidade dos sítios básicos na superfície dos catalisadores^(17,106). A Figura 5.10 mostra os perfis de DTP-CO₂ para os três óxidos sintetizados.

É possível notar, inicialmente, a presença de um pico em cerca de 150°C em todos os materiais, possivelmente relacionado à remoção de CO₂ adsorvido em sítios básicos fracos. Também foram detectados picos de dessorção de CO₂ nas regiões de 350°C e 550°C, que foram atribuídos a sítios básicos médios e fortes, respectivamente.

Nota-se que o óxido CaZrO₃ apresentou bandas largas de dessorção na região de sítios básicos fracos e médios entre 150 e 350°C e quantidade não significativa de sítios fortes com uma banda de intensidade muito baixa em cerca de 550°C.

Para o Ca_{0,9}Li_{0,6}Zr_{0,9}O₃ podem ser observados dois picos intensos e bem definidos: o primeiro centrado em aproximadamente 300°C (região de sítios básicos de força mediana) e o segundo, de maior intensidade, com máximo em aproximadamente 550°C, revelando presença majoritária de sítios básicos fortes. Já o espectro de dessorção relativo a Li₂ZrO₃ também apresentou bandas intensas nas regiões de 350 e 500 °C, porém mais alargadas.

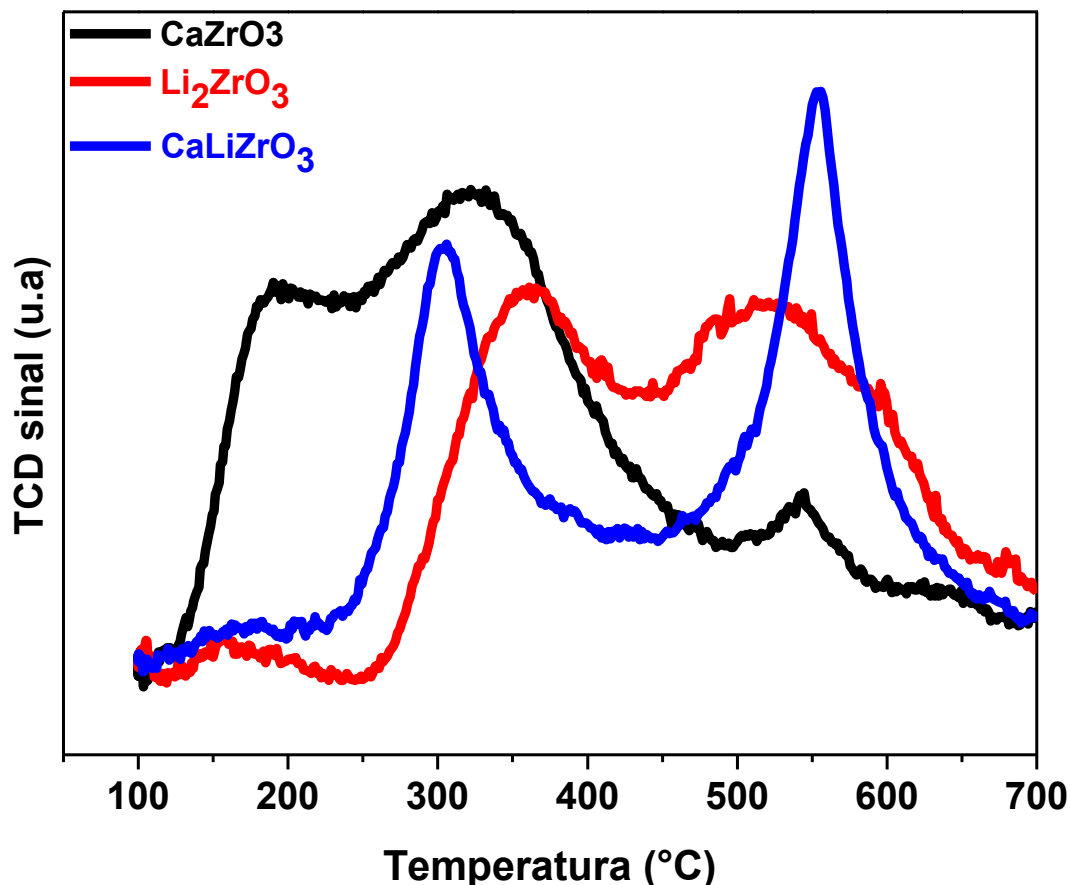


FIGURA 5.10 - Dessorção de CO₂ à temperatura programada (DTP-CO₂).

A molécula de CO₂ possui característica levemente ácida e, portanto, é propensa a adsorção em sítios básicos, possibilitando a quantificação destes sítios pela quantidade de CO₂ adsorvido. Vale ressaltar que quanto mais forte essa interação, maior será a força do sítio e, conseqüentemente, maior a temperatura necessária para a dessorção do CO₂.

A quantidade de CO₂ dessorvido nos óxidos foi determinada a partir da integração das curvas de DTP-CO₂ da Figura 5.10, que foram deconvoluídas em 3 bandas, com máximos de dessorção nas faixas de 120-150°C (sítios básicos fracos), 250-350°C (sítios de força mediana) e 500-600°C (sítios de alta força básica).

Com isso, foi possível calcular a densidade de sítios básicos (n_b) associada à força dos sítios. Os resultados apresentados na Tabela 5.9, indicam

que o CaZrO_3 apresentou n_b total muito baixa ($4,38 \mu\text{mol m}^{-2}$), prevalecendo os sítios de força média ($3,10 \mu\text{mol m}^{-2}$).

O catalisador Li_2ZrO_3 foi o que apresentou maior quantidade de sítios básicos ($35,98 \mu\text{mol m}^{-2}$), sendo expressiva a densidade de sítios básicos fortes ($29,78 \mu\text{mol m}^{-2}$). Embora o óxido $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,6}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_3$ tenha apresentado uma quantidade significativa de sítios básicos (3,4 vezes maior que a densidade de sítios obtida para o CaZrO_3), exibiu menor densidade total quando comparada à obtida para o Li_2ZrO_3 .

TABELA 5.9 - Densidade de sítios básicos (n_b) dos óxidos tipo perovskita CaZrO_3 , Li_2ZrO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,6}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_3$.

Catalisadores	Densidade de sítios básicos – n_b ($\mu\text{mol m}^{-2}$)			
	n_b fracos	n_b médios	n_b fortes	n_b totais
CaZrO_3	0,70	3,10	0,58	4,38
Li_2ZrO_3	1,03	5,17	29,78	35,98
$\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,6}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_3$	0,04	7,04	7,85	14,93

Mediante as caracterizações realizadas empregando-se diversas técnicas para os materiais sintetizados nessa pesquisa, confirmou-se a formação de óxidos do tipo perovskita, tais como CaZrO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,6}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_3$. As propriedades caracterizadas foram pertinentes para contribuir na avaliação da atividade catalítica de cada óxido nas reações de transesterificação.

5.4 – Testes catalíticos para a reação de transesterificação

As atividades catalíticas dos óxidos CaZrO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,6}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_3$ (representado como CaLiZrO_3) foram previamente avaliadas na reação de transesterificação-modelo entre acetato de metila e etanol de acordo com reação demonstrada na Figura 4.1, em 3 ciclos reacionais consecutivos, sob condições não otimizadas e amenas, estabelecidas em observação a outros trabalhos realizados, para verificar a aplicabilidade desses óxidos nesse tipo de reação.

A conversão de acetato de metila em acetato de etila foi avaliada por GC-FID, onde os picos cromatográficos foram devidamente separados e identificados conforme cromatograma típico demonstrado na Figura 5.11.

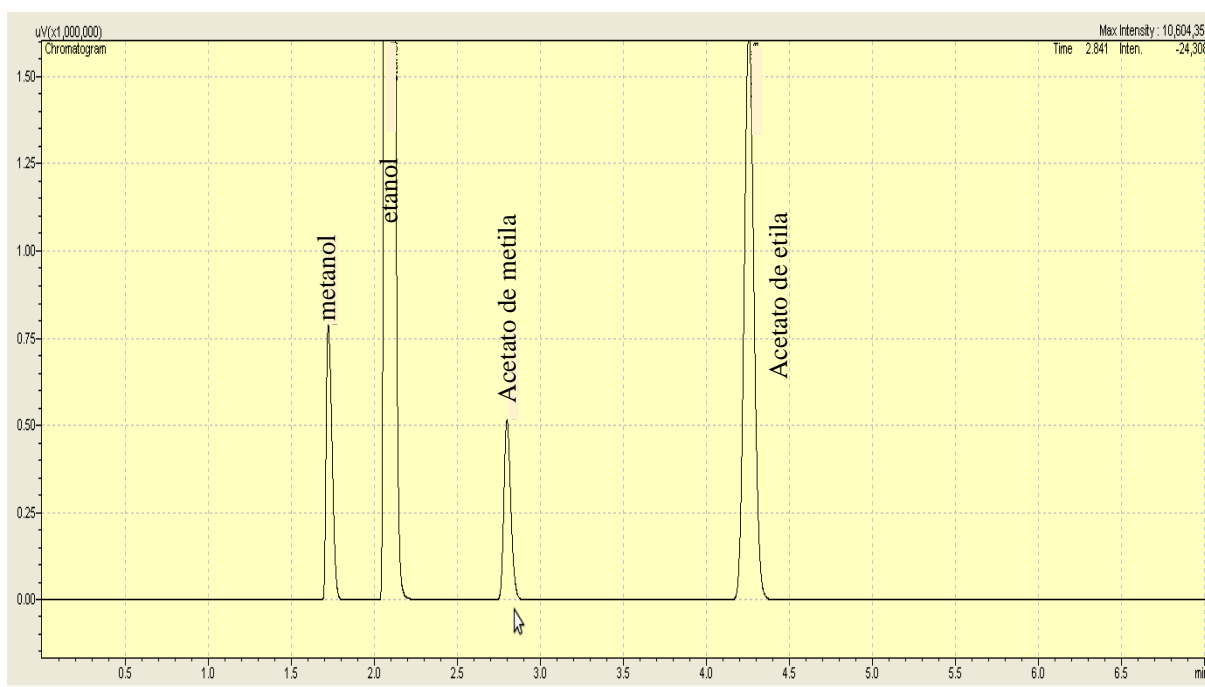


FIGURA 5.11 – Cromatograma típico obtido na reação de transesterificação entre acetato de metila e etanol.

De acordo com a Figura 5.12, o uso do catalisador CaZrO_3 não foi efetivo, não resultando em valores de conversão consideráveis. Além disso, no 3º ciclo praticamente não há mais atividade catalítica.

Por outro lado, CaLiZrO_3 resultou em conversões elevadas (82% no 1º ciclo de reação) em apenas 30 min, indicando ser este um catalisador com características promissoras para a aplicação proposta.

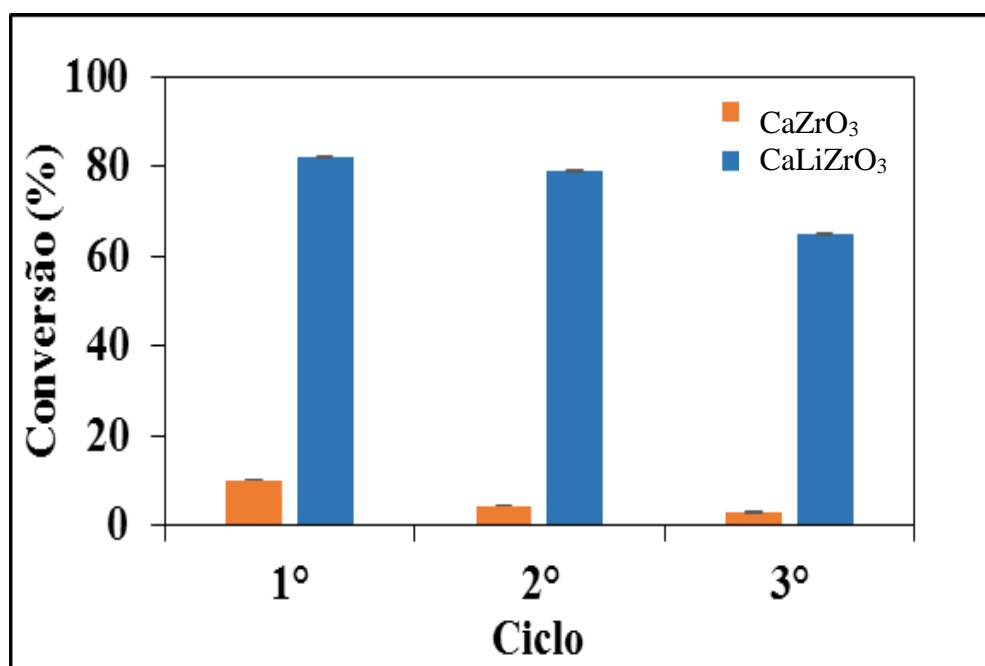


FIGURA 5.12 - Atividade catalítica de zirconato de cálcio e zirconato de cálcio e lítio na reação de transesterificação (a 50°C por 30 min com razão éster/álcool 1:6).

Com óxido de razão molar Ca/Zr similar ao CaZrO_3 aqui sintetizado, Xia et al.⁽³³⁾ obtiveram baixa atividade na transesterificação de óleo de soja com metanol (15% de rendimento em FAMES com 3h de reação), mesmo com o uso de condições reacionais mais drásticas, tais como razão metanol/óleo de 25:1 e temperatura superior a 65°C, estando em concordância com os resultados observados nesse trabalho.

Esses dados também são corroborados pelo trabalho de Kesić et al., que não obtiveram atividade catalítica efetiva para metanólise de óleo de girassol

usando CaZrO_3 como catalisador a 10% m/m, sob temperatura de 60°C e razão molar metanol/óleo de 6:1⁽³⁵⁾. De acordo com esses autores, a alta atividade catalítica reportada para CaZrO_3 a 60°C em trabalho desenvolvido por Kawashima et al.⁽³²⁾ pode ser atribuída à mistura de fases CaO e CaZrO_3 , sendo que uma pequena quantidade presente de CaO promoveu um bom rendimento na reação de transesterificação.

A partir dessas constatações, foi feito um estudo da possível contribuição homogênea empregando o catalisador mais ativo (CaLiZrO_3) para confirmar o caráter heterogêneo do processo catalítico. Concomitantemente e sob as mesmas condições também foi avaliada a cinética da reação, ambos representados na Figura 5.13.

Sheldon et al.⁽¹⁰⁷⁾ afirmaram que prova rigorosa de heterogeneidade pode ser obtida pela separação dos catalisadores antes de se completar a reação por meio de filtração na temperatura reacional, monitorando-se a atividade do filtrado. Os autores ressaltam, contudo, que a prova da catálise heterogênea não indica ausência de lixiviação. Assim, é possível inferir sobre a ocorrência de catálise heterogênea ou se há contribuição homogênea de íons eventualmente lixiviados.

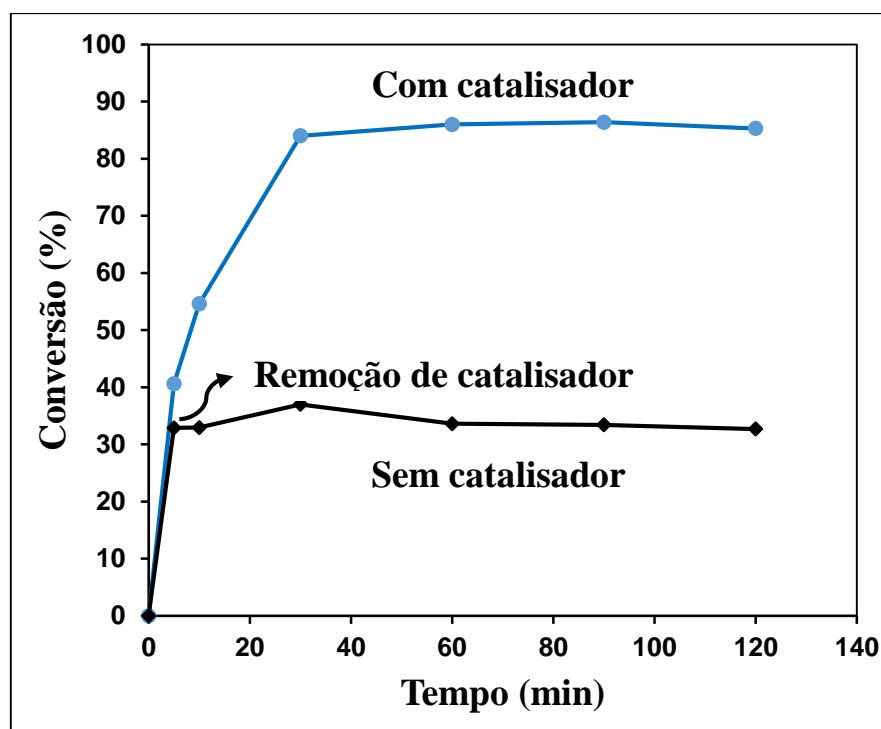


FIGURA 5.13 - Estudo cinético da reação de transesterificação (a 50°C com razão éster/álcool 1:6) para o catalisador CaLiZrO_3 e avaliação da contribuição homogênea (remoção de catalisador após 5 min).

É possível constatar pela Figura 5.13 que após a retirada do catalisador do meio reacional a conversão permaneceu em cerca de 30%. Esse resultado indica reação somente em fase heterogênea, pois a reação não se processa após a retirada do óxido, não havendo contribuição homogênea de espécies que eventualmente tenham sido lixiviadas.

O estudo cinético demonstrou que a partir de 30 min de reação não ocorreram alterações consideráveis na conversão, mantida em cerca de 85%, indicando ser este o tempo mínimo para que a reação entre em equilíbrio químico.

De posse dos resultados anteriores, novos ensaios catalíticos foram realizados com o CaLiZrO_3 com tempo de reação total de 30 min, temperatura de 50°C e razão éster/álcool em três diferentes proporções (1:6, 1:9 e 1:12).

Os dados apresentados na Figura 5.14 indicam que o uso da razão éster/etanol igual a 1:12 resultou em rendimentos superiores até o 3º ciclo

reacional (61% de conversão em acetato de etila) e maior estabilidade. Em vista disso, a razão acetato metila/etanol igual a 1:12 foi estabelecida para realização dos próximos ensaios.

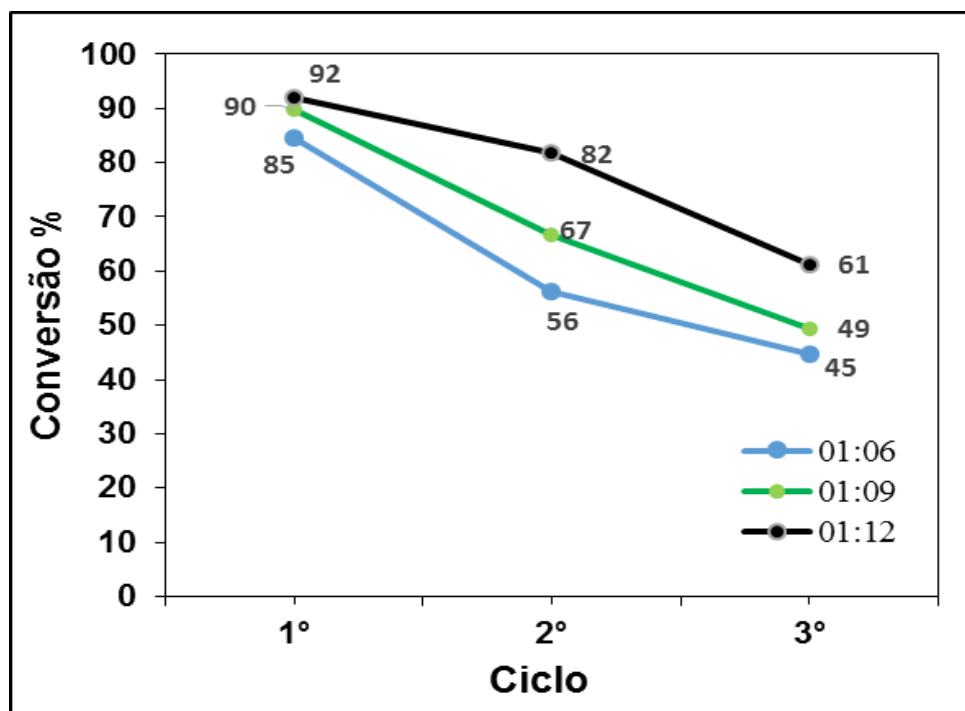


FIGURA 5.14 - Estudo da razão éster/etanol para o catalisador CaLiZrO_3 na reação de transesterificação modelo.

A estabilidade catalítica dos óxidos CaZrO_3 , Li_2ZrO_3 e CaLiZrO_3 na reação de transesterificação modelo foi investigada pela realização de testes de reuso em 6 ciclos de reação consecutivos, empregando-se as condições otimizadas: razão éster/álcool igual a 1:12, 50°C e tempo de 30 min. Conforme os resultados apresentados na Figura 5.15, o CaZrO_3 não apresentou atividade catalítica relevante, confirmando os resultados dos testes iniciais. De fato, este óxido apresentou baixa densidade de sítios básicos (ver Tabela 5.9), o que pode justificar sua baixa atividade catalítica, embora seja o catalisador com maior área superficial específica.

O composto CaLiZrO_3 apresentou alta atividade, com 92% de conversão no 1º ciclo de reação. A partir do 2º ciclo, entretanto, sofreu gradual desativação, com queda de 31% na conversão até o 3º ciclo. A partir deste, o catalisador manteve uma conversão média de 48% até o 6º ciclo reacional, o que indica uma estabilidade moderada, considerando-se os desvios padrão relativos observados. O Li_2ZrO_3 também apresentou resultados de atividade catalítica satisfatórios com 64% de conversão no 1º ciclo. Uma redução na conversão média de 17% foi observada no 2º ciclo, valor que permaneceu relativamente constante nos demais ciclos avaliados.

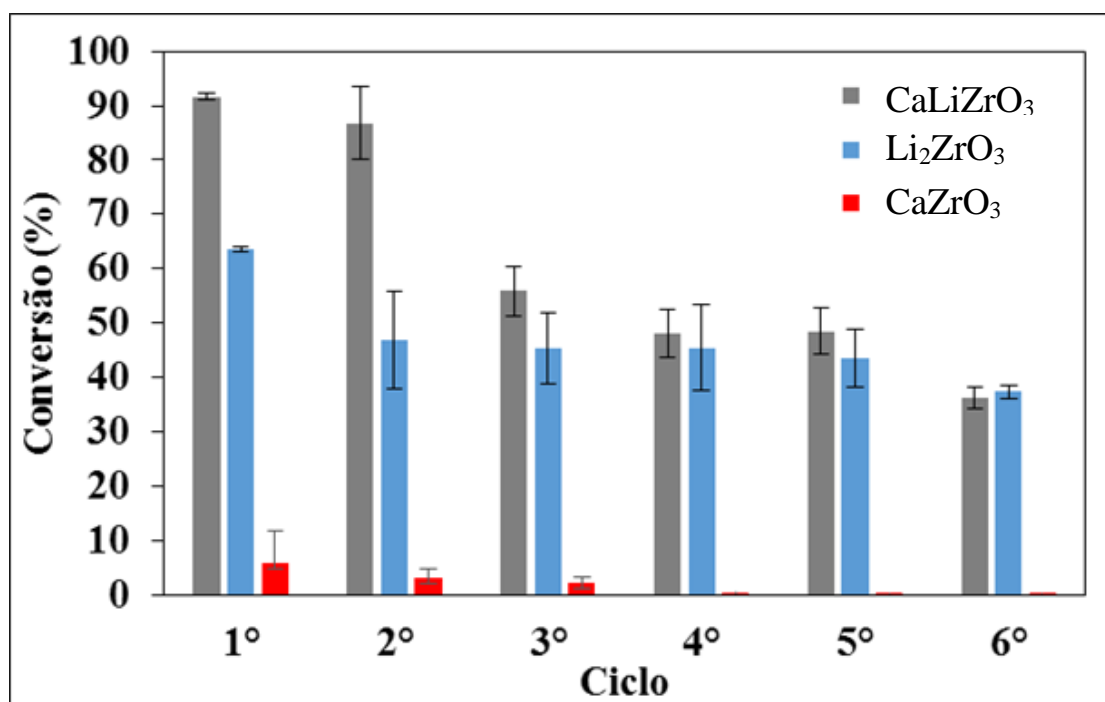


FIGURA 5.15 - Estabilidade dos óxidos (6 ciclos reacionais com reuso do catalisador a 50 °C por 30 min).

Deve-se destacar que, a partir do 3º ciclo, as conversões em acetato de etila são praticamente iguais para ambos os óxidos contendo lítio. Como a quantidade de sítios básicos presentes em Li_2ZrO_3 é maior que em CaLiZrO_3 (Tabela 5.8) esperava-se que o primeiro apresentasse atividade catalítica mais alta. No entanto, o óxido contendo Ca e Li apresentou maiores rendimentos nos

ciclos iniciais. Acredita-se que a interação entre o Ca e Li na estrutura da perovskita possa ter levado a esta maior atividade catalítica. Além disso, considerando-se que Li_2ZrO_3 possui características de bom adsorvedor de CO_2 , conclui-se que tal aptidão pode ter resultado em maior densidade de sítios básicos, como observado na análise de DTP- CO_2 .

Embora CaLiZrO_3 tenha sido o catalisador mais ativo, apresentou área específica menor do que CaZrO_3 e ligeiramente maior que Li_2ZrO_3 . Assim, nota-se que a atividade catalítica desses materiais não está unicamente correlacionada com a sua área. Ding et al.⁽¹⁰⁸⁾ observaram que não houve correlação direta entre área superficial específica BET e atividade catalítica para ZrO_2 . Alguns estudos mostraram um decréscimo na atividade com o aumento no conteúdo de Li acima de um nível ótimo de dopagem^(36,37,109).

Nesse trabalho, o conteúdo de Li em Li_2ZrO_3 foi cerca de quatro vezes maior do que na estrutura perovskita CaLiZrO_3 . No que diz respeito à alta carga de Li, que ocasionou a redução da atividade catalítica de Li-CaO e Li_2ZrO_3 ^(37,109), verificou-se que o estado eletrônico do Li é crítico para manter a alta atividade na reação de transesterificação com o uso de Li-CaO, considerando que a energia de ligação de Li 1s é sensível ao estado eletrônico⁽³⁶⁾.

Também foi feita uma comparação entre o procedimento de preparo dos sólidos antes de cada ciclo reacional, verificando-se diferença na conversão quando é realizada secagem ou não do sólido antes de cada reuso.

As Figuras 5.16 e 5.17 mostram que a secagem dos materiais após a separação, na mesma temperatura reacional, promoveu melhores rendimentos e maior estabilidade. Na Figura 5.16 são mostrados os gráficos referente ao CaLiZrO_3 e a Figura 5.17 demonstra um comparativo para Li_2ZrO_3 .

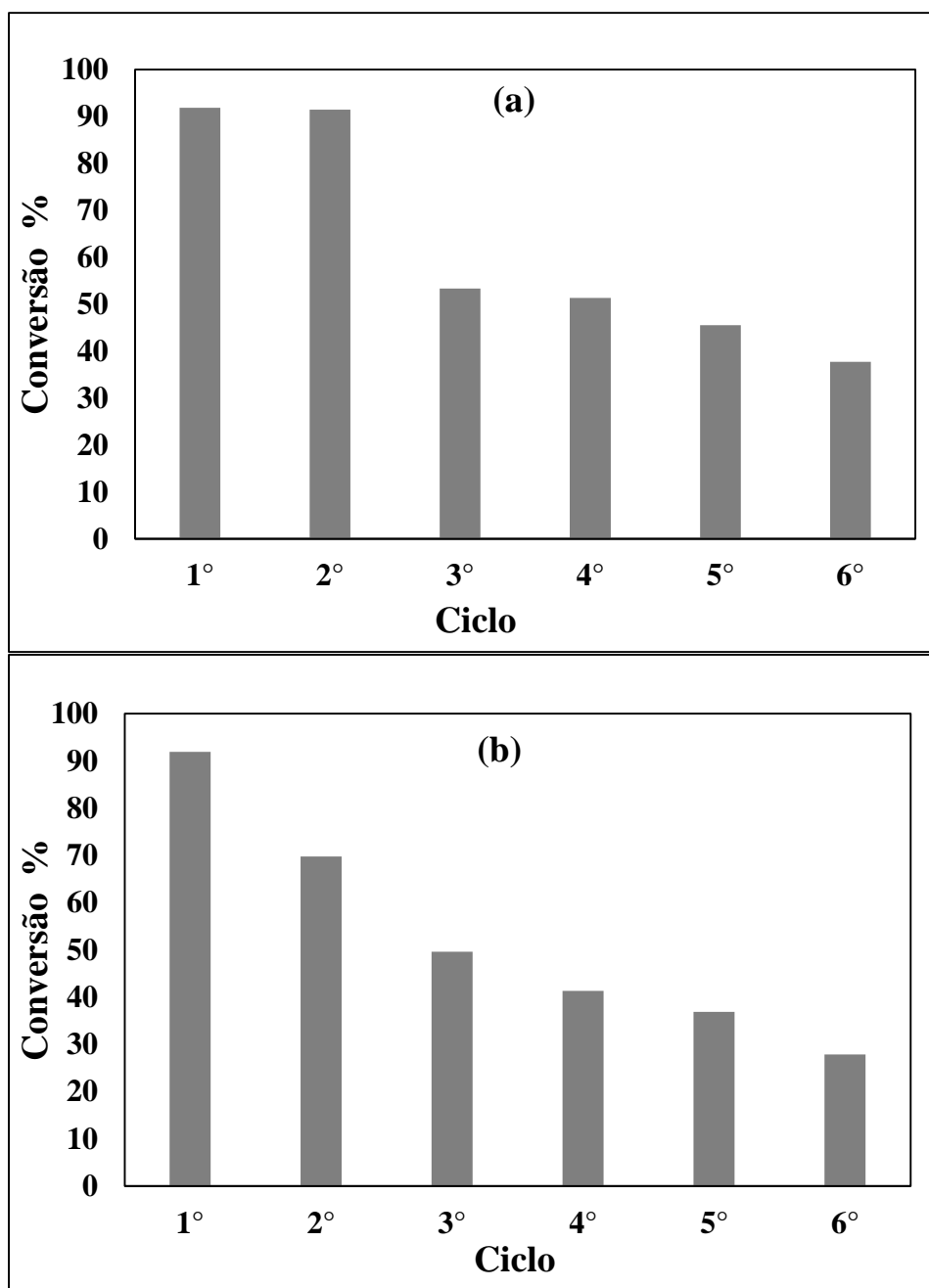


FIGURA 5.16 - Avaliação de preparo de CaLiZrO_3 antes de cada ciclo reacional. a) com secagem de catalisador; b) sem secagem de catalisador.

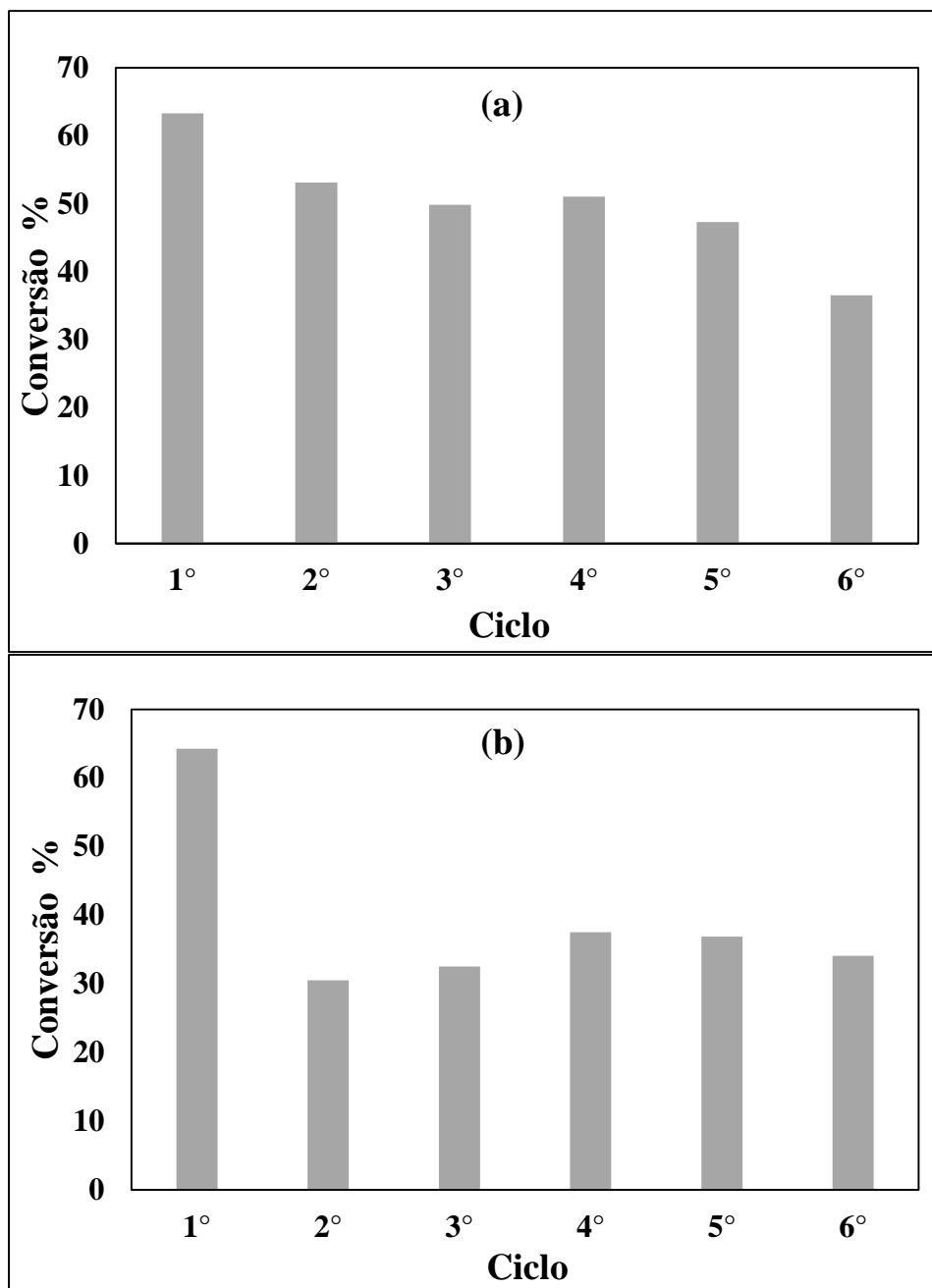


FIGURA 5.17 - Avaliação de preparo de Li_2ZrO_3 antes de cada ciclo reacional.
a) com secagem de catalisador; b) sem secagem de catalisador.

A composição elementar na fase líquida obtida em cada ciclo reacional foi avaliada para verificar a existência de espécies lixiviadas do catalisador para o meio, de forma a complementar os resultados de eventual contribuição homogênea e de estabilidade.

De acordo com Sheldon et al.⁽¹⁰⁷⁾ é possível ocorrer três hipóteses no contexto de lixiviação, a saber: (i) ela ocorre, mas não está associada à formação de espécies homogêneas ativas; (ii) os metais lixiviam, contribuindo para a reação homogênea; e (iii) os metais não são lixiviados e a catálise é verdadeiramente heterogênea.

Os resultados obtidos após determinação por ICP OES estão apresentados na Tabela 5.10. Como o uso do CaZrO_3 não resultou em atividade catalítica significativa para a transesterificação, seus dados não foram explorados.

Os resultados observados na Tabela 5.10 indicam que a quantidade (expressa em ppm) de espécies lixiviadas é baixa em relação aos teores percentuais mássicos totais de Zr, Ca e Li (cerca de 60, 22 e 9% m/m, respectivamente) presentes nos catalisadores. Dentre os catalisadores investigados, nota-se que uma maior lixiviação dos íons ocorreu para o CaLiZrO_3 . Para este óxido foram encontrados maiores teores de cálcio e lítio no meio reacional após os dois primeiros ciclos de reação, indicando maior lixiviação de Ca^{2+} e Li^+ . O óxido misto CaLiZrO_3 do tipo perovskita ABO_3 é produzido por meio de substituições parciais nos sítios A e B, o que leva à modificações estruturais. A natureza e quantidade do substituinte na posição A pode estabilizar os estados de oxidação para cátion B ou gerar vacâncias iônicas no sólido, ocasionando defeitos estruturais. Tal efeito pode alterar as propriedades físico-químicas favorecendo o transporte de íons dentro da estrutura⁽⁴⁶⁾. Ou seja, favorece a migração, acarretando em mudanças no desempenho catalítico ou ainda migração desses íons por interação com as moléculas da reação, podendo facilitar a ocorrência do fenômeno de lixiviação dos íons.

Ao analisar os dados de estabilidade (Figura 5.15), observa-se que, de fato, a atividade catalítica diminui consideravelmente para esse material após os dois ciclos iniciais, ocorrendo queda de cerca de 30% na conversão, possivelmente em razão desta lixiviação. No entanto, após o 3º ciclo, a quantidade de espécies lixiviadas é reduzida, contribuindo para que a atividade catalítica apresente certa estabilidade até o 6º ciclo.

TABELA 5.10 - Teores elementares (mg/kg) nos líquidos reacionais após cada ciclo.

Catalisador	Ciclo	[Ca]	[Li]	[Zr]**
$\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,6}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_3$	1º	109±42,7	471±139	0,64±0,43
	2º	59,9±9,55	226±33,6	0,60±0,49
	3º	28,0±5,79	92,0±0,01	0,18±0,10
	4º	19,3±2,17	90,2±46,7	0,04±0,03
	5º	40,7±0,10	143±28,7	-
	6º	27,5±0,09	36,0±0,21	0,23±0,14
Li_2ZrO_3	1º	-	89,3±26,6	0,26±0,29
	2º	-	66,4±15,8	0,16±0,18
	3º	-	59,8±26,1	0,16±0,09
	4º	-	79,4±4,03	1,49±1,36
	5º	-	68,1±21,0	0,29±0,37
	6º	-	53,7±18,9	0,37±0,34

* média ± desvio padrão, n=3; **valores para [Zr] abaixo de LOQ (1,07 mg/kg), mas próximo de LOD (0,321 mg/kg).

Pela Tabela 5.10 é possível ainda notar que a lixiviação de zircônio foi muito baixa para ambos os materiais, sugerindo que a atividade catalítica não esteja diretamente relacionada a esse elemento.

Foram obtidos baixos LOQs em mg/kg para os três elementos Ca, Li e Zr, iguais a 0,851; 0,046 e 1,07, respectivamente. Os valores de concentração de zircônio, em geral, foram mais baixos que o LOQ calculado em 1,07 mg/kg, porém foram próximos do LOD (0,321 mg/kg), permitindo ter uma boa aproximação do teor desse elemento lixiviado, que se demonstrou insignificante.

Entretanto, a análise do meio reacional para CaLiZrO_3 no 4º ciclo apresentou concentração de Zr muito discrepante em relação aos outros ciclos, e devido a isso, foi suprimido.

No presente estudo, embora se tenha constatado a ocorrência de lixiviação de íons para o meio, não foi possível observar a formação de espécies ativas em fase homogênea. Lee e Wilson afirmaram que a lixiviação de metais alcalinos e alcalino-terrosos associada ao reuso dos catalisadores ainda continua a ser um desafio⁽¹¹⁾, fato aqui também observado.

5.4.1 – Transesterificação com óleo de soja

A influência da razão éster/álcool também foi verificada na reação com óleo de soja para obtenção de biodiesel, com o intuito de avaliar se os resultados são equivalentes.

A conversão da reação de transesterificação foi avaliada por meio da análise do teor de ésteres totais por GC-FID, onde os picos cromatográficos foram devidamente separados e identificados conforme cromatograma típico obtido, demonstrado na Figura 5.18.



FIGURA 5.18 – Cromatograma obtido para mistura de ésteres etílicos em biodiesel de óleo de soja com base em metodologia EN14103.

Razões molares óleo/álcool iguais a 1:6, 1:12 e 1:24 foram avaliadas por até três ciclos reacionais (optou-se por não utilizar a razão 1:9 desde que o resultado obtido na transesterificação modelo foi próximo ao encontrado para a proporção 1:6). Os resultados são apresentados na Figura 5.19.

Foi constatado que a razão óleo/álcool de 1:12, novamente demonstrou maior efetividade, sendo obtido um teor de ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEEs) totais de 60% m/m, enquanto que, com o uso das outras razões, esse teor ficou entre 40 e 50% m/m.

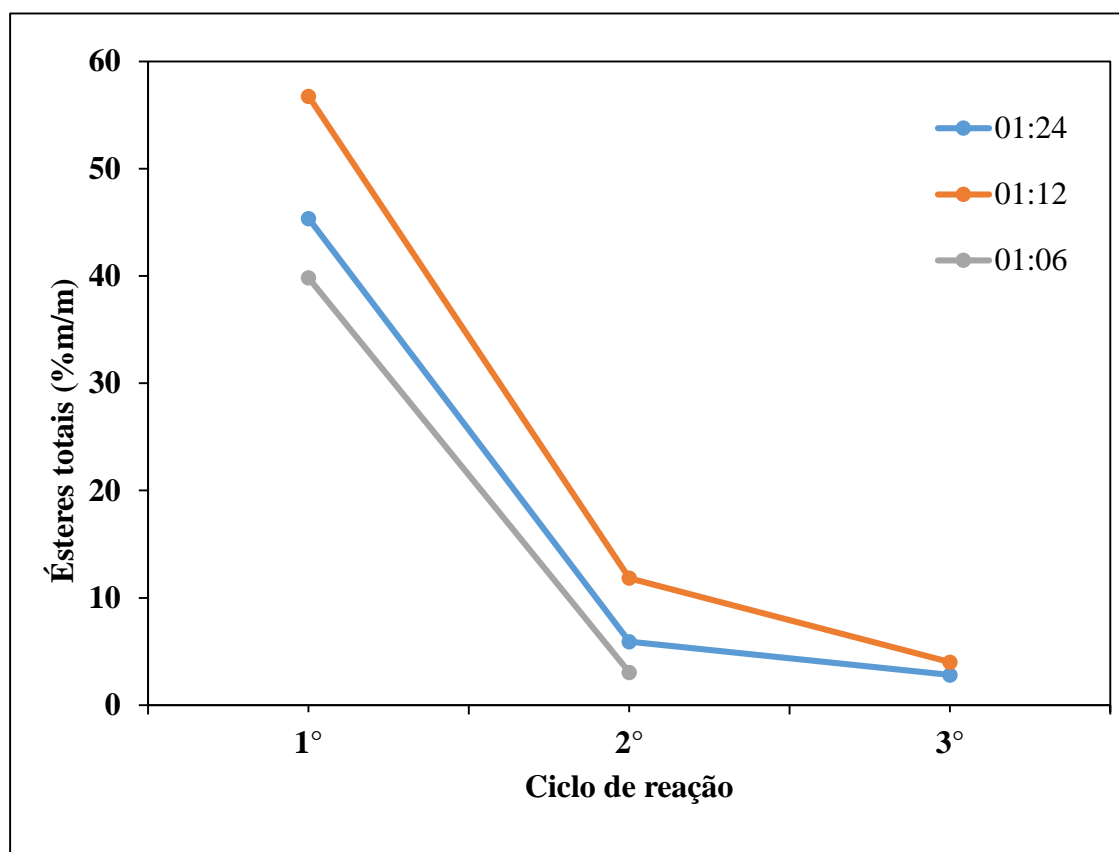


FIGURA 5.19 - Estudo da razão molar óleo/álcool por 3 ciclos reacionais.

A queda de conversão no segundo ciclo foi menos pronunciada para a razão molar 1:12 em relação às demais. Vale ressaltar que a catálise heterogênea na transesterificação de óleo com etanol é de difícil execução e resulta em menores rendimentos quando comparada com uso de metanol. Além disso, as condições de temperatura e tempo reacional aqui adotadas foram mais brandas em relação a diversos trabalhos envolvendo a transesterificação etílica⁽³⁷⁾.

Todavia, ocorreu uma desativação expressiva logo no segundo ciclo para todas as razões molares, como pode ser observado na Figura 5.19. Kawashima et al. afirmaram que a queda de atividade catalítica de catalisadores básicos heterogêneos contendo Ca pode ser associada a uma obstrução por glicerina e adsorção de ácidos graxos nos sítios ativos, além de uma possível dissolução de espécies ativas catalíticas pelos subprodutos, como a glicerina⁽³²⁾.

Kaur e Ali⁽³⁷⁾ afirmaram que Li_2ZrO_3 sintetizado por rota química úmida mostrou alta eficiência catalítica na esterificação e transesterificação simultâneas de diversas fontes de matéria-prima, com razão molar óleo/etanol de 1:15. Entretanto, temperatura mais alta (75°C) e longos tempos de reação foram utilizados na condução destes testes catalíticos. Em estudo recente⁽³⁵⁾ foi avaliado o desempenho catalítico das perovskitas monofásicas CaZrO_3 , CaTiO_3 , CaMnO_3 e $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ na transesterificação metanólica de óleo de girassol. Os autores notaram que sob condições brandas de reação (Razão molar metanol/óleo de 6:1, 10% em massa de catalisador e $T=60^\circ\text{C}$), foram obtidas atividades catalíticas insignificantes para CaZrO_3 ⁽³⁵⁾.

Por conseguinte, é de extrema importância o desenvolvimento de catalisadores e/ou sistemas de reação que proporcionem às espécies catalíticas resistência aos problemas observados de obstrução de sítios ativos, visando aplicação em modo contínuo de produção de biodiesel.

5.5 - Montagem de sistema com radiação micro-ondas equipado com reator rotativo de leito fixo (MW + RPB)

A produção de biodiesel em fluxo contínuo é promissora, uma vez que pode aumentar a produtividade e reduzir tempo e custos do processo. O emprego das micro-ondas oferece uma rota rápida para produção de biodiesel com razão gordura/etanol baixa e redução considerável na quantidade de subprodutos⁽¹¹⁰⁾.

O sistema desenvolvido, composto por um forno de micro-ondas caseiro e um RPB está ilustrado na Figura 5.20. Para a adaptação do sistema MW + RPB, o controle interno de voltagem do forno foi desativado e substituído por um variador de tensão e voltagem para estudos da influência da potência na eficiência da reação.



FIGURA 5.20 - Sistema de MW + RPB e seus aparatos para a produção de biodiesel em fluxo contínuo.

Foram feitas aberturas na parte superior do forno para a entrada de dois tubos de teflon e da haste de agitação mecânica conectada ao RPB conforme a Figura 5.21. Não foi constatado vazamento de radiação, que foi monitorada por intermédio de um medidor de radiação micro-ondas.

Os reagentes, etanol e óleo, foram inseridos por meio de tubos de material polimérico (tubos injetores) instalados no centro do reator, utilizando-se bombas peristálticas devidamente ajustadas. Os efluentes (produtos + reagentes não convertidos) são conduzidos para fora do reator por efeito da força centrífuga e coletados pela parte inferior do forno.



FIGURA 5.21 - Parte interna do forno com RPB, tubos injetores e funil de coleta.

O RPB na forma cilíndrica é representado na Figura 5.22 com paredes laterais interna e externa perfuradas em toda a sua extensão. O espaço interno é preenchido com partículas empacotadas de catalisador (Figura 5.22 c), sendo percorrido pelos reagentes que, ao encontrarem-se sobre as superfícies das partículas catalíticas sofrem reação.

A Figura 5.23 representa a visão superior interna do reator, esquematizando a mistura e separação das fases. Observa-se também que os produtos saem instantaneamente do interior do RPB, sofrendo uma pré-separação das fases glicerol e ésteres ao se deparar com as paredes do anteparo, no caso desse sistema, um funil.

Dessa forma, a montagem desse sistema promove reação quase instantânea, seguida de rápida separação das fases, devido à força centrífuga gerada pela rotação do eixo do reator RPB, de intensidade expressivamente maior que a aceleração gravitacional. A aceleração centrífuga (a_c , $m\ s^{-2}$) pode ser determinada pela Equação 5.4⁽⁷⁷⁾.

$$a_c = r \omega^2$$

(Equação 5.4)

Onde, r (m) representa o raio do leito empacotado e ω (s^{-1}) representa a velocidade de rotação do reator RPB, sabendo que 60 rpm é equivalente a 1 Hz, ou seja, a $2\pi \text{ rad s}^{-1}$. Assim, as rotações de 350 e 600 rpm empregadas nesse estudo resultaram em a_c de aproximadamente 99 e 34 m s^{-2} , respectivamente. É notável que a velocidade de rotação de 600 rpm leva a uma aceleração centrífuga cerca de 10 vezes maior que a aceleração gravitacional.

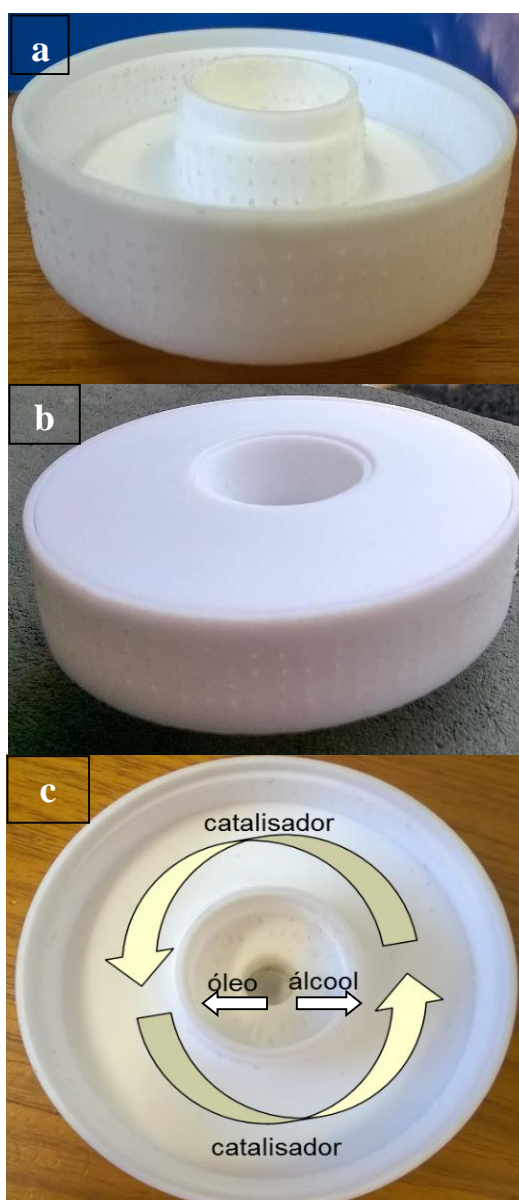


FIGURA 5.22 – RPB em teflon. a) sem tampa; b) com tampa; c) visão superior interna;

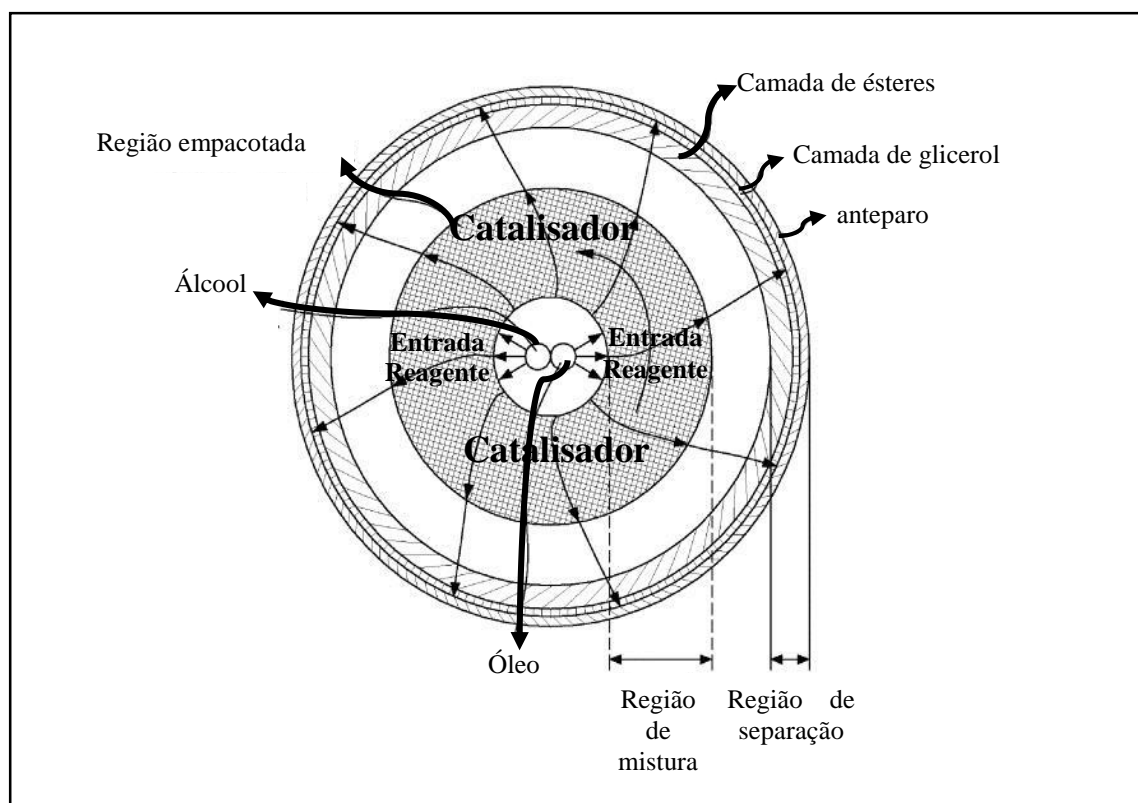


FIGURA 5.23 - Vista superior do leito esquematizando mistura de reagentes (adaptação baseada em imagem reportada por Chen et al.⁽⁷⁹⁾).

Para os testes iniciais estabeleceu-se rotação de 350 rpm. As bombas peristálticas foram calibradas para operar com fluxos equivalentes à razão óleo/álcool de 1:12, pois foi empregada nos experimentos em batelada. No ensaio com RPB preenchido com esferas de alumina impregnadas com CaLiZrO_3 o rendimento da reação não se mostrou efetivo, pois os produtos coletados apresentaram rendimentos médios de apenas 0,15% m/m.

Diante disso, novos testes foram realizados preenchendo o RPB com o mesmo catalisador, porém na forma de pó volumoso, sem maceração, a fim de aumentar a sua quantidade em relação à mistura reacional (etanol + óleo). No entanto, não foi observado aumento nos rendimentos, que permaneceu em torno de 0,15%, havendo a necessidade de ajustes em alguns dos parâmetros variáveis para verificar a aplicabilidade do sistema proposto para a reação de transesterificação.

Para tanto, as bombas foram ajustadas para reduzir o volume máximo total de cerca de 130 mL para 20 mL, o que possibilitou o aumento da quantidade de catalisador em relação à massa de mistura reacional. Para reduzir o volume ocupado pelo pó, foi feita a maceração para comprimi-lo. Além disso, utilizou-se esferas de vidro para aumentar o contato entre os reagentes e aumentou-se a quantidade de catalisador no interior do reator.

A rotação do agitador foi modificada para 600 rpm. A reação e coleta dos produtos foi iniciada após 30 s de operação e injeção de reagentes, de forma a obter uma mistura reacional equilibrada na proporção previamente estabelecida. Diante de tais modificações foi constatada uma melhora significativa no desempenho do sistema. A temperatura final do produto obtido foi de 45 °C e o rendimento médio no teor de ésteres totais foi de 19 % m/m. Foram realizados até dois ciclos reacionais, observando-se que após o 3° ciclo o teor de ésteres totais foi de 9,8 % m/m, justificado pela perda gradativa e expressiva de catalisador do interior do RPB.

São necessários estudos para tentar reverter o problema de arraste do catalisador do interior do reator, principalmente, buscar diferentes formas de imobilização, como impregnação e esferonização do catalisador, visando a aplicação eficiente do sistema para reação em fluxo contínuo.

Alguns experimentos foram realizados, com a variação da velocidade de agitação e do volume total, reduzindo tais parâmetros para 520 rpm e 10 mL, respectivamente. A temperatura final do produto obtido foi de 42 °C e o rendimento médio no teor de ésteres totais de 6,84 % m/m. Assim, é possível observar a forte influência dos parâmetros experimentais no rendimento da reação, sendo necessários estudos mais detalhados.

Para verificar o efeito da radiação micro-ondas na reação foi também realizado ensaio sob as mesmas condições experimentais com ausência das micro-ondas, com o forno desligado. A temperatura final do produto foi de 30 °C e o rendimento médio no teor de ésteres totais de 0,72 % m/m. Dessa forma,

observou-se que as MW contribuem positivamente para o desempenho do RPB nesse tipo de aplicação.

Os resultados obtidos encontram-se compilados na Tabela 5.11 e indicam que, de fato, o sistema RPB + MW desenvolvido nesse trabalho é aplicável para a produção de biodiesel com reação instantânea de transesterificação etílica sob catálise heterogênea.

TABELA 5.11 - Avaliação do sistema RPB + MW na produção de biodiesel.

Rotação (rpm)	Volume (mL)	Potência (W)	Ti – Tf (°C)	Teor de ésteres totais (%)
600	17,5	900	60 – 45	19,0 ± 0,003
520	10	900	60 – 42	6,84 ± 0,003
520	10	0	60 – 30	0,72 ± 0,003

Capítulo 6

CONCLUSÕES e PERSPECTIVAS

6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 - Conclusões

Métodos de síntese e decomposição

A síntese dos óxidos multimetálicos tipo perovskita por reação de combustão mostrou-se adequada e vantajosa com obtenção de produtos de alta pureza e cristalinidade sem etapa de calcinação. Análises por DRX, com o auxílio de refinamento de Rietveld e dos teores elementares totais mostraram a formação de óxidos nanométricos com estrutura ortorrômbica do tipo perovskita contendo cálcio: CaZrO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,6}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_3$, enquanto que Li_2ZrO_3 apresentou estrutura monoclinica.

A combinação $\text{HNO}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}_2$ (M1 – proporção de água régia invertida) proporcionou resultados com boa aproximação dos teores nominais calculados, mostrando-se alternativa ao emprego de HF ou fusão alcalina.

Atividade Catalítica

Dentre os catalisadores investigados, o óxido contendo Li e Ca apresentou maior atividade e estabilidade na reação de transesterificação entre acetato de metila e etanol (conversão média de 89% em apenas 30 min de reação para os dois primeiros ciclos), tendo apresentado melhor desempenho catalítico quando comparado aos outros óxidos sintetizados.

A incorporação de lítio ao zirconato proporcionou a obtenção de catalisadores mais eficientes e promissores para a transesterificação, o que pode estar relacionado às alterações nas características texturais e básicas ocorridas em função da inserção de Li. Os resultados mostraram que a presença de lítio nos catalisadores ocasiona alterações físicas nos óxidos, como a redução da área específica BET e o aumento no tamanho do cristalito, bem como modificações morfológicas (partículas fundidas e sinterizadas) e na densidade de sítios básicos

(há um aumento no número e na força básica dos sítios). O Li_2ZrO_3 apresentou boa atividade catalítica, porém inferior ao CaLiZrO_3 , apesar de apresentar maior densidade de sítios básicos, indicando que a alta atividade de CaLiZrO_3 não está associada apenas à propriedade de sítios básicos, sendo influenciada também pela interação Li-Ca na estrutura.

Lixiviação

A desativação gradual observada para os catalisadores tipo perovskita após sucessivos ciclos de reuso ocorre, possivelmente, devido à lixiviação dos íons metálicos para o meio reacional, fenômeno recorrente na catálise básica heterogênea. A lixiviação de metais para o meio reacional foi detectada nos diferentes catalisadores, sendo mais pronunciada para o óxido $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,6}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_3$. Apesar disso, não foi observada contribuição de catálise homogênea a partir dos íons lixiviados, indicando que, de fato, a reação ocorre em fase heterogênea. Os testes de reuso mostraram que a queda de rendimento é maior até o 3º ciclo para o catalisador mais ativo, provavelmente pela maior quantidade de espécies lixiviadas nas primeiras bateladas. Entretanto, vale destacar que os catalisadores contendo lítio mantêm-se ativos por pelo menos 6 ciclos reacionais, indicando moderada estabilidade catalítica. Além disso, a lixiviação de metais observada a partir dos catalisadores aqui estudados é uma característica típica de catalisadores básicos heterogêneos, se mostrando, ainda, um desafio a ser contornado.

Sistema proposto MW+RPB

O sistema elaborado com uso associado de radiação micro-ondas a um reator RPB para a reação em estudo relatado pela primeira vez nesta tese apresentou rendimento no teor de ésteres totais de 19 % com apenas 1 min de coleta de produtos. Constatou-se que pequenas variações realizadas em alguns parâmetros do sistema, tais como velocidade de agitação do reator e vazão dos

reagentes influenciam fortemente no desempenho final do sistema, apresentando correlação direta com o aumento do rendimento. Outras variáveis, como tempo de coleta ou de incidência de radiação, massa e tipo de catalisador, fluxo de entrada de reagentes, tempo de residência dos reagentes no interior do reator, potência do micro-ondas e temperatura de entrada dos reagentes também devem ser otimizadas para a obtenção de melhores rendimentos e aumento da eficiência. Além disso, observou-se que a radiação micro-ondas contribuiu positivamente para o desempenho do RPB. Portanto, o sistema desenvolvido RPB+MW se mostrou adequado e com potencial para a produção contínua de biodiesel com reação instantânea de transesterificação etílica sob catálise heterogênea.

6.2 - Perspectivas: Sugestões para trabalhos futuros

- Aplicação dos métodos de decomposição propostos para materiais silicatados, como zeólitas e outros óxidos mistos de complexa dissolução;
- Síntese de óxidos perovskita pelo método de reação de combustão otimizado, empregando a combinação de diferentes precursores;
- Variação e avaliação de diversos parâmetros no funcionamento do sistema desenvolvido de MW+RPB, tais como rotação de agitação mecânica do RPB, massa de catalisador, procedimentos de esferonização de catalisador, fluxo de reagentes, potência de micro-ondas, temperatura de entrada dos reagentes, tipo de catalisador e reações diversas.

Capítulo 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MEHER, L.; VIDYASAGAR, D.; NAIK, S. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 10 (3): 248–68, 2006.
2. ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F.; IKHU-OMOREGBE, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass Bioenerg.*, **61**: 276–97, 2014.
3. Resolução ANP nº 45 de 25 de agosto de 2014. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acessado em março de 2017.
4. Lei nº 13.263 de 23 de março de 2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acessado em março de 2017.
5. MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; CHINNUSAMY, T. R.; KRISHNAN, M.; SUBRAMANIAN, R.; NEDUZCHEZHAIN, N. Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils - A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (4): 825–34, 2009.
6. HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 16 (1): 143–69, 2012.
7. BRUNSCHWIG, C.; MOUSSAVOU, W.; BLIN, J. Use of bioethanol for biodiesel production. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 38 (2): 283–301, 2012.
8. MOSER, B. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *Biofuels*, 229–66, 2011.
9. LIN, L.; CUNSHAN, Z.; VITTAYAPADUNG, S.; XIANGQIAN, S.; MINGDONG, D. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. *Appl. Energy*, 88 (4): 1020–31, 2011.
10. SIVASAMY, A.; CHEAH, K. Y.; FORNASIERO, P.; KEMAUSUOR, F.; ZINOVIEV, S.; MIERTUS, S. Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils. *ChemSusChem.*, 2 (4): 278–300, 2009.

11. LEE, A. F.; WILSON, K. Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. *Catal. Today*, **242**: 3–18, 2015.
12. HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol : A review. *Appl. Catal. A: General*, **363**: 1–10, 2009.
13. YAN, S.; DIMAGGIO, C.; MOHAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O.; NG, K. Y. S. Advancements in heterogeneous catalysis for biodiesel synthesis. *Top. Catal.* 53 (11-12): 721–36, 2010.
14. LEE, D-W.; PARK, Y-M.; LEE, K-Y. Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis. *Catal. Surv. Asia*, 13 (2): 63–77, 2009.
15. GOLDWASSER, M. R.; RIVAS, M. E. PIETRI, E.; PÉREZ-ZURITA, M. J.; CUBEIRO, M. L.; GRIVOBAL-CONSTANT, A.; LECLERCQ, G. Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 228 (1-2): 325–31, 2005.
16. RYNKOWSKI, J.; KAŹMIERCZAK, A.; PRAŹMOWSKA-WILANOWSKA, A.; PARYJCZAK, T. Influence of calcination and lithium promotion on the surface properties of oxide supports. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 58 (1): 169–75, 1996.
17. CASTRO, C. S.; CARDOSO, D.; NASCENTE, P. A. P.; ASSAF, J. M. MgAlLi Mixed Oxides Derived from hydrotalcite for catalytic transesterification. *Catal. Lett.*, 141 (9):1316–23, 2011.
18. DÍEZ, V. K.; APESTEGUÍA, C. R.; DI COSIMO, J. I. Aldol condensation of citral with acetone on MgO and alkali-promoted MgO catalysts. *J. Catal.* 240 (2): 235–44, 2006.
19. BARNARD, T. M.; LEADBEATER, N. E.; BOUCHER, M. B.; STENCEL, M. L.; WILHITE, B. A. Continuous-flow preparation of biodiesel using microwave heating. *Energ. Fuels.*, **21**: 1777–81, 2007.
20. MANCO, I.; GIORDANI, L.; VACCARI, V.; ODDONE, M. Microwave technology for the biodiesel production: analytical assessments. *Fuel*, **95**: 108–12, 2012.

21. CHEN, Y. H.; HUANG, Y. H.; LIN, R. H.; SHANG, N. C. A continuous-flow biodiesel production process using a rotating packed bed. *Bioresour. Technol.*, 101: 668–73, 2010.
22. GAZZONI, D. L. Ciclo de vida do diesel e do biodiesel. *BiodieselBr*, 2007. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/gazzoni/ciclo-vida-diesel-biodiesel-07-05-07.htm>. Acessado em janeiro de 2017.
23. COLETTI, R. A. Biodiesel: Combustível renovável e ambientalmente correto. *Biodieselbr*, 2006. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/destaques/2005/combustivel-renovavel.htm>. Acessado em janeiro de 2017.
24. BATCHELOR, S. E.; BOOTH, E. J.; WALKER, K. C. Energy analysis of rape methyl ester (RME) production from winter oilseed rape. *Ind. Crop. Prod.*, 4: 193–202, 1995.
25. LOBO, I. P.; FERREIRA, L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quim. Nov.* 32 (6): 1596–608, 2009.
26. MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta*, 77: 593–605, 2008.
27. RAMOS, L.P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, S. Tecnologias de produção de biodiesel. *Rev. Virtual Quim.* 3 (5): 385–405, 2011.
28. TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; MAZAHERI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Appl. Energ.* 104: 683–710, 2013.
29. LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K. BRUCE, D. A.; GOODWIN JR., J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44: 5353–63, 2005.
30. LIU, C.; LV, P.; YUAN, Z.; YAN, F.; LUO, W. The nanometer magnetic solid base catalyst for production of biodiesel. *Renew. Energ.*, 35 (7): 1531–6, 2010.
31. WEELS, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*. 4^a ed. Oxford: Claredon

press-Oxford, 1975.

32. KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 99 (9): 3439–43, 2008.
33. XIA, S.; GUO, X.; MAO, D.; SHI, Z.; WU, G.; LU, G. Biodiesel synthesis over the CaO–ZrO₂ solid base catalyst prepared by a urea–nitrate combustion method. *RSC Adv.*, 4 (93): 51688–95, 2014.
34. MAN, L. F.; WONG, W. T.; YUNG, K. F. Alkali hydrothermal synthesis of Na_{0.1}Ca_{0.9}TiO₃ nanorods as heterogeneous catalyst for transesterification of *Camelina Sativa* oil to biodiesel. *J. Clust. Sci.*, 23 (3): 873–84, 2012.
35. KESIC, Ž.; LUKIC, I.; ZDUJIC, M.; JOVALEKIC, Č.; VELJKOVIC, V.; SKALA, D. Assessment of CaTiO₃, CaMnO₃, CaZrO₃ and Ca₂Fe₂O₅ perovskites as heterogeneous base catalysts for biodiesel synthesis. *Fuel Process. Technol.*, **143**: 162–8, 2016.
36. WATKINS, R. S.; LEE, A. F.; WILSON, K. Li-CaO catalysed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications. *Green Chem.*, 6: 335–40, 2004.
37. KAUR, N.; ALI, A. Lithium zirconate as solid catalyst for simultaneous esterification and transesterification of low quality triglycerides. *Appl. Catal. A Gen.*, **489**: 193–202, 2015.
38. HOWARD, C. J.; ZHANG, Z.; HOWARD, C. J.; LUCA, V.; KNIGHT, K. S.; KENNEDY, B. J. Phase transitions in perovskite at elevated temperatures - a powder neutron diffraction study. *J. Phys. Condens. Matter.* **11**: 1479–88, 1999.
39. BURGGRAAF, A. J.; COT, L. *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*. New York: Elsevier Science; 1996.
40. MISONO, M. *Heterogeneous Catalysis of Mixed Oxides. Perovskite and Heteropoly Catalysts*. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Oxford: Elsevier; 2013.
41. PRASANTH, C. S.; PADMA KUMAR, H.; PAZHANI, R.; SOLOMON, S.; THOMAS, J. K. Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of nanocrystalline CaZrO₃ ceramics. *J. Alloys Compd.* **464**: 306–9,

2008.

42. GALASSO, F. S. *Perovskites and High to Superconductors*. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers; 1990.

43. JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. R. A new approach to thermo-chemical calculations of condensed fuel - oxidizer mixtures. *Combust. Flame.*, **40**: 71–9, 1981.

44. IMELIK, B.; VEDRINE, J. C. *Catalyst Characterization, Physical Techniques for Solid Materials*. New York: Plenum Press; 1994.

45. SUNDAR MANOHARAN, S.; PATIL, K. C. Combustion route to fine particle perovskite oxides. *J. Solid State Chem.* **102**: 267–76, 1993.

46. TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G. *Properties and Applications of Perovskite-type Oxides*. New York: Ed. Marcel Dekker; 1993.

47. BRITO, S. L. M. *Síntese, Caracterização e Modificação Superficial de Nanopartículas de Titanato de Bário produzidas pelo Método Pechini*. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais USP, 2009. Tese de doutorado, 136p.

48. ARUNA, S. T.; RAJAM, K. S. Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ nanocomposite. *Mater. Res. Bull.* 39 (1779): 157–67, 2004.

49. BOOBALAN, K.; VARUN, A.; VIJAYARAGHAVAN, R.; CHIDAMBARAM, K.; MUDALI, U. K. Facile, scalable synthesis of nanocrystalline calcium zirconate by the solution combustion method. *Ceram. Int.* 40 (4): 5781–6, 2014.

50. IANOS, R.; PACURARIU, C.; LAZAU, I.; IANOSEV, S.; ECSEDI, Z.; LAZAU, R. Comparative study regarding the formation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ perovskite using unconventional synthesis methods. *J. Therm. Anal. Calorim.* 94 (2): 343–8, 2008.

51. IANOȘ R.; BARVINSCHI, P. Solution combustion synthesis of calcium zirconate, CaZrO_3 , powders. *J. Solid State Chem.* 183 (3): 491–6, 2010.

52. KONDAKINDI, R. R.; KARAN, K.; PEPPEY, B. A. A simple and efficient preparation of LaFeO_3 nanopowders by glycine – nitrate process: Effect of glycine concentration. *Ceram. Int.* 38 (1): 449–56, 2012.
53. CRUZ, D.; PFEIFFER, H.; BULBULIAN, S. Synthesis of Li_2MO_3 (M=Ti or Zr) by the combustion method. *Solid State Sci.* 8 (5): 470–5, 2006.
54. GARGORI, C.; CERRO, S.; GALINDO, R.; GARCÍA, A.; LLUSAR, M.; MONRÓS, G. Iron and chromium doped perovskite (CaMO_3 M = Ti, Zr) ceramic pigments, effect of mineralizer. *Ceram. Int.* 38: 4453–60, 2012.
55. DAVIES, R. A.; ISLAM, M. S.; GALE, J. D. Dopant and proton incorporation in perovskite-type zirconates. *Solid State Ionics.* 126: 323–35, 1999.
56. MARINEL, S.; POLLET, M.; DESGARDIN, G. Sintering of CaZrO_3 based ceramic using mixed conventional and microwave heating. *J. Mater. Sci. Mater. El.* 13: 149–55, 2002.
57. LI, Z.; LEE, W. E.; ZHANG, S. Low-temperature synthesis of CaZrO_3 powder from molten salts. *J. Am. Ceram. Soc.* 90: 364–8, 2007.
58. PFEIFFER, H.; BOSCH, P.; BULBULIAN, S. Zr alkoxide chain effect on the sol – gel synthesis of lithium metazirconate. *Mater. Chem. Phys.* 78: 558–61, 2002.
59. MONTANARO, L.; LECOMPTE, J. P. Preparation via gelling of porous Li_2ZrO_3 for fusion reactor blanket material. *J. Mater. Sci.* 27: 3763–9, 1992.
60. BAZÁN, J. C. *Química de sólidos*. Washington: 1984.
61. NIEMELÄ, M.; PITKÄÄHO, S.; OJALA, S.; KEISKI, R. L.; PERÄMÄKI, P. Microwave-assisted aqua regia digestion for determining platinum, palladium, rhodium and lead in catalyst materials. *Microchem. J.* **101**: 75–9, 2012.
62. IHA C. *Controle Analítico dos Processos de Separação de Zircônio e Háfnio*. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP, 1982. Dissertação de mestrado, 102p.
63. BERGAMASCHI, V. S. *Influência de Parâmetros de Precipitação nas características Físicas e Químicas do Carbonato de Zircônio*. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares - USP, 2000. Dissertação de mestrado, 164 p.

64. HELMECZI, E.; WANG, Y.; BRINDLE, I. D. A novel methodology for rapid digestion of rare earth element ores and determination by microwave plasma-atomic emission spectrometry and dynamic reaction cell-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Talanta*, **160**: 521–7, 2016.
65. NI, W-S.; ZHANG, H-L.; MAO, X-J. Determination of zirconium and hafnium in iron concentrate ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion. *Yejin Fenxi/Metallurgical Anal.* 35 (9): 20–4, 2015.
66. KRACHLER, M.; MOHL, C.; EMONS, H.; SHOTYK, W. Influence of digestion procedures on the determination of rare earth elements in peat and plant samples by USN-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **17**: 844–51, 2002.
67. SUCHAROVÁ, J.; SUCHARA, I. Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: Comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures. *Anal. Chim. Acta.* **576**: 163–76, 2006.
68. KANITKAR, A.; BALASUBRAMANIAN, S.; LIMA, M.; BOLDOR, D. A critical comparison of methyl and ethyl esters production from soybean and rice bran oil in the presence of microwaves. *Bioresour. Technol.* 102 (17): 7896–902, 2011.
69. CHEN, K.; LIN, Y.; HSU, K.; WANG, H. Improving biodiesel yields from waste cooking oil by using sodium methoxide and a microwave heating system. *Energy*, 38 (1): 151–6, 2012.
70. GUDE, V. G.; PATIL, P.; MARTINEZ-GUERRA, E.; DENG, S.; NIRMALAKHANDAN, N. Microwave energy potential for biodiesel production. *Sustain. Chem. Proc.* 1 (5): 1–31, 2013.
71. TAYLOR, M.; ATRI, B. S. *Developments in Microwave Chemistry*. Evaluéserve, Intellect. Prop. Report, RSC - EVS. 1–50, 2005.
72. MAZZOCHIA, C.; MODICA, G.; NANNICINI, R.; KADDOURI, A. Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides. *C. R. Chim.* **7**: 601–5, 2004.
73. KOBERG, M.; ABU-MUCH, R.; GEDANKEN, A. Optimization of biodiesel production from soybean and wastes of cooked oil: Combining dielectric microwave irradiation and a SrO catalyst. *Bioresour. Technol.* 102 (2): 1073–8, 2011.
74. PATIL, P.; GUDE, V. G.; PINAPPU, S.; DENG, S. Transesterification

kinetics of *Camelina sativa* oil on metal oxide catalysts under conventional and microwave heating conditions. Chem. Eng. J., 168 (3): 1296–300, 2011.

75. KIRK-OTHMER. Encyclopedia of Chemical Technology. 3^a ed. New York: John Wiley & Sons; 1981. 398 p.

76. BARNARD, T. M.; LEADBEATER, N. E.; BOUCHER, M. B.; STENCEL, L. M.; WILLHITE, B. A. Continuous-flow preparation of biodiesel using microwave heating. Energ. Fuel., **21**: 1777–81, 2007.

77. PAN, S.; WANG, P.; CHEN, Q.; JIANG, W.; CHU, Y-H.; CHIANG, P. Development of high-gravity technology for removing particulate and gaseous pollutant emissions: Principles and applications. J. Clean Prod., **149**: 540–56, 2017.

78. YU-SHAO, C.; HWAI-SHEN, L. Mass transfer in rotating packed bed end effect and packings. Récents Progrès en Génie des Procédés. 3 (94): 1–8, 2007.

79. CHEN, Y-H.; CHANG, C-Y.; HUANG, Y-H.; LIN, R-H. Method of increasing transesterification conversion of oils. patente: US; US20100242348 A1, 2010.

80. TRANA, D-T.; CHANG, J-S.; LEE, D-J. Recent insights into continuous flow biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification processes. Appl. Energ., **185**: 376–409, 2017.

81. HALIM, S. F. A.; KAMARUDDIN, A. H.; FERNANDO, W. J. N. Continuous biosynthesis of biodiesel from waste cooking palm oil in a packed bed reactor: Optimization using response surface methodology (RSM) and mass transfer studies. Bioresour. Technol., 100 (2): 710–6, 2009.

82. WANG, X.; LIU, X.; ZHAO, C.; DING, Y.; XU, P. Biodiesel production in packed-bed reactors using lipase – nanoparticle biocomposite. Bioresour. Technol., 102 (10): 6352–5, 2011.

83. XU, J.; LIU, C.; WANG, M.; SHAO, L.; DENG, L.; NIE, K.; WANG, F. Rotating packed bed reactor for enzymatic synthesis of biodiesel. Bioresour Technol., **224**: 292–7, 2017.

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

85. BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc., **60**: 309–19, 1938.

86. MCKITTRICK, J. SHEA, L. E.; BACALSKI, C. F.; BOSZE, E. J. The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis. *Displays*, 19 (4): 169–72, 1999.
87. KRUG, F. J. Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas para Análise Elementar. Piracicaba: CENA/USP; 2008. 340 p.
88. WANG, Y.; BAKER, L. A.; BRINDLE, I. D. Determination of gold and silver in geological samples by focused infrared digestion: a re-investigation of aqua regia digestion. *Talanta*, **148**: 419–26, 2016.
89. THOMSEN, V.; ROBERTS, G.; BURGESS, K. The concept of background equivalent concentration in spectrochemistry. *Spectroscopy*. 15 (1): 33–6, 2000.
90. THOMSEN, V.; SCHATZLEIN, D.; MERCURO, D. Limits of Detection in Spectroscopy. *Spectroscopy*. 18 (12): 112–4, 2003.
91. MERINO, N. A.; BARBERO, B. P.; RUIZ, P.; CADÚS, L. E. Synthesis, characterisation, catalytic activity and structural stability of $\text{LaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\lambda}$ perovskite catalysts for combustion of ethanol and propane. *J. Catal.*, 240 (2): 245–57, 2006.
92. XIONG, R.; IDA, J.; LIN, Y. S. Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate. *Chem. Eng. Sci.*, 58 (19): 4377–85, 2003.
93. SMITH, R. I.; WEST, A. R. Perovskite-like solid solutions in the system $\text{LiTaO}_3\text{-CaZrO}_3$. *J. Solid State Chem.* 108 (1): 29–36, 1994.
94. BROWN, T. L.; LEMAY JR., H. E.; BURSTEN, B. E. Química Ciência Central. 7^a ed. LTC Editora; 1999.
95. CASTRO, C. S.; FERRETI, C. DI COSIMO, J. I.; ASSAF, J. M. Support influence on the basicity promotion of lithium-based mixed oxides for transesterification reaction. *Fuel*, **103**: 632–8, 2013.
96. GUTIÉRREZ-ORTIZ, J. I.; DE RIVAS, B.; LÓPEZ-FONSECA, R.; GONZÁLEZ-VELASCO, J. R. Combustion of aliphatic C2 chlorohydrocarbons over ceria-zirconia mixed oxides catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 269 (1-2): 147–55, 2004.

97. BEDEL, L.; ROGER, A.; ESTOURNES, C.; KIENNEMANN, A. Co⁰ from partial reduction of La(Co,Fe)O₃ perovskites for Fischer–Tropsch synthesis. *Catal. Today*, **85** (2-4): 207–18, 2003.
98. CRNKOVIC, P. M.; POLITO, W. L.; FILHO, C. G.; DA, S.; MILIONI, F. E.; PAGLIUSO, J. D. O efeito da granulometria na decrepitação durante a decomposição térmica de calcários e carvão. *Quim. Nova*, **27** (1): 58–61, 2004.
99. KOTNALA, R. K.; SHAH, J. SINGH, B. KISHAN, H. SINGH, S. DHAWAN, S. K. Humidity response of Li-substituted magnesium ferrite. *Sens. Actuat. B - Chem.* **129**: 909–14, 2008.
100. HWANG, K-S.; LEE, Y-H.; HWANGBO, S. Preparation of lithium zirconate nanopowder prepared by electrostatic spraying for CO₂ sorbent. *Mater. Sci-pol.* **25**: 969–75, 2007.
101. LOEMBE, L.; FU, Z.; WANG, W.; WANG, H. Sol-gel synthesis and characterization of lithium yttrium oxide. *IJRET.*, **4**: 1–7, 2015.
102. SINGH, V.; WATANABE, S.; RAO, T. K. G.; AL-SHAMERY, K.; HAASE, M.; JHO, Y. Synthesis, characterisation, luminescence and defect centres in solution combustion synthesised CaZrO₃: Tb³⁺ phosphor. *J. Lumin.* **132** (8): 2036–42, 2012.
103. VILLANUEVA-IBÁÑEZ, M.; HERNÁNDEZ-PÉREZ, M. A.; RIVERA ARZOLA, P. N.; FLORES-GONZÁLEZ, M. A. Síntesis en medio poli-alcohólico y caracterización de Perovskitas BaHfO₃ Polyalcoholic medium synthesis and BaHfO₃, BaZrO₃ perovskite characterization. *Matéria*, **18**: 1501–9, 2013.
104. LIU, B.; LIN, X.; ZHUN, L.; WANG, X.; XU, D. Fabrication of calcium zirconate fibers by the sol – gel method. *Ceram. Int.*, **40** (8): 12525-12531, 2014.
105. TILEKAR, G.; SHINDE, K.; KALE, K.; RASKAR, R.; GAIKWAD, A. The capture of carbon dioxide by transition metal aluminates, calcium aluminate, calcium zirconate, calcium silicate and lithium zirconate. *Front. Chem. Sci. Eng.* **5** (4): 477–91, 2011.
106. ZHU, J.; PENG, X.; YAO, L.; TONG, D.; HU, C. CO₂ reforming of methane over Mg-promoted Ni/SiO₂ catalysts: the influence of Mg precursors and impregnation sequences. *Catal. Sci. Technol.*, **2** (3): 529, 2012.
107. SHELDON, R. A.; WALLAU, M.; ARENDS, I. W. C. E.;

SCHUCHARDT, U. Heterogeneous Catalysts for Liquid-Phase Oxidations: Philosophers' Stones or Trojan Horses? *Acc. Chem. Res.* 31 (8): 485–93, 1998.

108. DING, Y.; SUN, H.; DUAN, J.; CHEN, P.; LOU, H.; ZHENG, X. Mesoporous Li/ZrO₂ as a solid base catalyst for biodiesel production from transesterification of soybean oil with methanol. *Catal. Commun.* **12**: 606–10, 2011.

109. BORO, J.; KONWAR, L. J.; DEKA, D. Transesterification of non edible feedstock with lithium incorporated egg shell derived CaO for biodiesel production. *Fuel Process. Technol.*, **122**: 72–8, 2014.

110. DA RÓS, P. C. M.; CASTRO, H. F.; CARVALHO, A. K. F.; SOARES, C. M. F.; MORAES, F. F.; ZANIN, G. M. Microwave-assisted enzymatic synthesis of beef tallow biodiesel. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **39**: 529–36, 2012.