



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

LÍVIA RAMAZZOTI CHANAN SILVA

**OTIMIZAÇÃO DA MISTURA DE CATALISADORES  
HETEROGÊNEOS DE ÓXIDOS METÁLICOS PARA A  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

LÍVIA RAMAZZOTI CHANAN SILVA

**OTIMIZAÇÃO DA MISTURA DE CATALISADORES  
HETEROGÊNEOS DE ÓXIDOS METÁLICOS PARA A  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Dionisio Borsato.

Londrina  
2017

### **Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

S586o Silva, Lívia Ramazzoti Chanan.

Otimização da mistura de catalisadores heterogêneos de óxidos metálicos para a produção de biodiesel / Lívia Ramazzoti Chanan Silva. - Londrina, 2017.  
58 f.: il.

Orientador: Dionísio Borsato.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.  
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses. 2. Biodiesel - Teses. 3. Catálise heterogênea - Teses.  
4. Óxido metálico - Teses. I. Borsato, Dionísio. II. Universidade Estadual de Londrina.  
Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 546

LÍVIA RAMAZZOTI CHANAN SILVA

**OTIMIZAÇÃO DA MISTURA DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS  
DE ÓXIDOS METÁLICOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Dionisio Borsato  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Edmilson Antônio Canesin  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -  
UTFPR

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carla Cristina Perez  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 04 de agosto de 2017.

Dedico este trabalho aos meus pais Rick e Adriana, ao meu irmão Felipe, meus avós Lourdes e José, minha tia Luciana e ao meu noivo Guilherme, meus maiores incentivadores.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Dionisio Borsato pela orientação, por todo ensinamento e dedicação, mas sobretudo pela confiança, apoio e incentivo, se mostrando muitas vezes mais que orientador, e sim como um grande amigo.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Karina Gomes Angilelli, pela co-orientação e toda sua contribuição no desenvolvimento do trabalho, pela amizade e companheirismo durante todo o tempo, pelas conversas e conselhos, que com certeza foram essenciais durante os longos dias no laboratório.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisa e Análises de Combustíveis (Bruna, Felipe, Mirian, Hágata, Letícia, Diego, Marissa e Ivanira) pela amizade, momentos de descontração, e contribuição durante os experimentos.

Ao corpo docente do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina por contribuírem para a minha formação acadêmica.

A todos que contribuíram para o trabalho, especialmente ao técnico do Laboratório de Difração de Raios X, Paulo Rogério Catarini da Silva, pela disposição e realização das análises sempre que necessário. Ao Prof. Dr. Edmilson Antônio Canesin pela disposição durante a realização de análises de cromatografia e disponibilização do equipamento. Ao técnico Guilherme pela realização das análises de Fluorescência de raios-X

À Érica, que esteve comigo desde a Iniciação Científica, compartilhando todos os momentos ao meu lado, desde horas de estudo a tardes intermináveis no laboratório durante a parte experimental, agradeço o apoio, incentivo e a paciência, sua parceria foi essencial durante essa jornada. Agradeço também a Caroline, pelo apoio e companheirismo, a amizade de vocês vou levar da graduação para a vida.

Aos meus pais, Richard e Adriana, meu irmão Felipe, meus avós José e Lourdes, minha Tchu e minha cunhada Gabriela, ter uma família como a nossa foi imprescindível para que eu chegasse até aqui, nada seria possível sem a dedicação e apoio de vocês e nunca existirá palavras o suficiente para expressar a minha gratidão, apenas muito obrigada por fazer um sonho possível.

Ao meu noivo Guilherme, pela paciência e compreensão, agradeço

por me apoiar desde a graduação, por estar comigo nos momentos mais difíceis durante esses anos, e também por comemorar minhas vitórias ao meu lado, obrigada por ser um dos meus maiores incentivadores.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização e desenvolvimento desse trabalho.

SILVA, Livia Ramazzoti Chanan. **Otimização da mistura de catalisadores heterogêneos de óxidos metálicos para a produção de biodiesel**. 2017. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

## RESUMO

Atualmente, devido aos danos ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis, a busca por fontes de energia renováveis vem aumentando. Neste contexto, o biodiesel se apresenta como um substituto para o diesel. Com alta demanda nos próximos anos devido à Lei brasileira nº 13.263, de 23 de março de 2016, que garante a adição de determinadas quantidades de biocombustíveis ao diesel, há necessidade de buscar novas possibilidades para melhorar sua produção. Três catalisadores heterogêneos foram sintetizados a partir de óxidos metálicos, que foram aplicados ao delineamento de mistura simplex-centroide, a fim de obter um biodiesel com os melhores resultados de teor de éster, rendimento de reação e período de indução. A otimização multirresposta mostrou uma mistura de catalisadores com 16,67% de MgO/KOH (Cat1), 50,00% de CeO<sub>2</sub>/KOH (Cat2) e 33,33% de TiO<sub>2</sub>/KOH (Cat3), com um teor de éster de 98,76 %, rendimento de reação de 94,8 % e 2,45 horas de período de indução. Foi realizada a validação experimental da otimização multirresposta, da qual obteve-se um teor de éster de 98,73 %, 94,9 % de rendimento de reação e 2,50 horas de período de indução. A recuperação da mistura otimizada de catalisadores após o uso em reação de transesterificação se mostrou eficiente na produção de um novo biodiesel, quando tratada novamente com KOH.

**Palavras-chave:** Catálise inorgânica. Delineamento de misturas. Período de indução. Teor de éster. Rendimento de reação.

SILVA, Livia Ramazzoti Chanan. **Optimization of mixture of heterogeneous catalysts of metal oxides for biodiesel production**. 2017. 58 p. Dissertation (Master's degree in Chemistry) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

### **ABSTRACT**

Currently, due to the environmental damage caused by the use of fossil fuels, the search for renewable energy sources is increasing. In this context, biodiesel presents itself as a substitute for diesel. With high demand in the coming years due to Brazilian Law No. 13,263 of March 23, 2016, which ensures the addition of certain amounts of biofuel to diesel, there is the need to seek new possibilities to improve its production. Three heterogeneous catalysts were synthesized from metal oxides, which were applied to the simplex-centroid mixture design, in order to obtain a biodiesel with the best results of ester content, reaction yield and induction period. The combined optimization showed a mixture of catalysts with 16.67 % of MgO/KOH (Cat1), 50.00 % of CeO<sub>2</sub> (Cat2) and 33.33 % of TiO<sub>2</sub>/KOH (Cat3), with a ester content of 98.76 %, reaction yield of 94.75 % and 2.45 hours of induction period. Experimental validation of the multi-response optimization was carried out, it was obtained an ester content of 98.73%, 94.9% reaction yield and 2.50 hours of induction period. The recovery of the optimized mixture of catalysts after the use in transesterification reaction proved efficient in the production of a new biodiesel, when treated with KOH again.

**Keywords:** Inorganic catalysis. Mixture design. Induction period. Ester content. Reaction yield.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b>	– Reação de transesterificação para obtenção de biodiesel.....	13
<b>Figura 2</b>	– Mecanismo da reação de transesterificação com catalisador heterogêneo de sítio básico .....	15
<b>Figura 3</b>	– Mecanismo da reação de esterificação com catalisador heterogêneo de sítio ácido.....	16
<b>Figura 4</b>	– Reação de auto-oxidação do biodiesel .....	19
<b>Figura 5</b>	– Esquema de delineamento de mistura para três componentes .....	20
<b>Figura 6</b>	– Gráfico de dispersão dos valores preditos versus os valores observados para o teor de éster .....	32
<b>Figura 7</b>	– Curvas de nível para o teor de éster.....	33
<b>Figura 8</b>	– Gráfico de dispersão dos valores preditos versus os valores observados para o rendimento de reação.....	34
<b>Figura 9</b>	– Curvas de nível para o rendimento de reação .....	35
<b>Figura 10</b>	– Gráfico de dispersão dos valores preditos versus os valores observados para o período de indução.....	36
<b>Figura 11</b>	– Curvas de nível para o período de indução .....	37
<b>Figura 12</b>	– Otimização multirresposta para os três parâmetros avaliados.....	38
<b>Figura 13</b>	– Difratoograma de raio-X do catalisador produzido com MgO/KOH.....	39
<b>Figura 14</b>	– Difratoograma de raio-X do catalisador produzido com CeO <sub>2</sub> /KOH.....	40
<b>Figura 15</b>	– Difratoograma de raio-X do catalisador produzido com TiO <sub>2</sub> /KOH .....	41
<b>Figura 16</b>	– Difratoograma de raio-X da mistura ternária de catalisadores recuperada.....	42

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Teor de saturados, isaturados e total de ésteres para cada ensaio .....	29
<b>Tabela 2</b> – Rendimento de reação dos ensaios do delineamento experimental.....	30
<b>Tabela 3</b> – Período de indução para os ensaios do delineamento experimental.....	31
<b>Tabela 4</b> – Resultados preditos pela otimização multirresposta e obtidos experimentalmente .....	38
<b>Tabela 5</b> – Porcentagens de cada composto identificado no catalisador recuperado .....	42
<b>Tabela 6</b> – Valores de rendimento de reação, teor de éster e período de indução para o biodiesel produzido com catalisador recuperado .....	43

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	Society for Testing and Materials
NBR	Norma Brasileira
EM	European Committee for Standardization
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
Cat1	Catalisador sintetizado a partir de MgO/KOH
Cat2	Catalisador sintetizado a partir de CeO <sub>2</sub> /KOH
Cat3	Catalisador sintetizado a partir de TiO <sub>2</sub> /KOH

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
1.1	OBTENÇÃO DO BIODIESEL .....	13
1.2	CATÁLISE HETEROGÊNEA .....	14
1.3	ÓXIDOS METÁLICOS .....	16
1.4	ESTABILIDADE OXIDATIVA .....	18
1.5	DELINEAMENTO DE MISTURAS .....	20
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	22
2.1	OBJETIVOS GERAIS .....	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	22
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	23
3.1	SÍNTESE DOS CATALISADORES .....	23
3.2	PRODUÇÃO DO BIODIESEL .....	23
3.3	CROMATOGRAFIA .....	23
3.4	RENDIMENTO DE REAÇÃO .....	24
3.5	ESTABILIDADE OXIDATIVA .....	24
3.6	DELINEAMENTO DE MISTURAS .....	25
3.7	MODELO MATEMÁTICO .....	25
3.8	RECUPERAÇÃO DOS CATALISADORES .....	25
3.9	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	26
3.10	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X .....	26
3.11	INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR) .....	26
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	28
4.1	DELINEAMENTO DE MISTURAS .....	28
4.2	OTIMIZAÇÃO MULTIRRESPOSTA .....	37
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	39
4.4	RECUPERAÇÃO DOS CATALISADORES .....	42
	<b>CONCLUSÃO</b> .....	44

<b>REFERÊNCIAS</b> .....	45
--------------------------	----

<b>ANEXOS</b> .....	49
---------------------	----

ANEXO A – Cromatograma do biodiesel produzido com Cat1 .....	50
--	----

ANEXO B – Cromatograma do biodiesel produzido com Cat2 .....	51
--	----

ANEXO C – Cromatograma do biodiesel produzido com Cat3 .....	52
--	----

ANEXO D – Cromatograma do biodiesel produzido com Cat1 e Cat2 .....	53
---	----

ANEXO E – Cromatograma do biodiesel produzido com Cat1 e Cat3 .....	54
---	----

ANEXO F – Cromatograma do biodiesel produzido com Cat2 e Cat3 .....	55
---	----

ANEXO G – Cromatograma do biodiesel produzido com mistura ternária 1.....	56
---	----

ANEXO H – Cromatograma do biodiesel produzido com mistura ternária 2.....	57
---	----

ANEXO I – Cromatograma do biodiesel produzido com mistura ternária 3.....	58
---	----

## 1 INTRODUÇÃO

Tendo em vista a grande emissão de gases gerados por veículos que utilizam combustíveis fósseis, as consequências de tais emissões, bem como poluição do ar e mudanças climáticas, existe a crescente busca por novas e mais sustentáveis fontes de energia, que substituam os derivados de petróleo, minimizando os seus impactos ambientais (GOMES *et al.*, 2008; SAXENA *et al.*; 2013).

Há diversos anos, óleos vegetais vêm sendo estudados e utilizados como combustíveis, porém apresentam características não desejáveis para uso direto em motores a diesel como por exemplo a alta viscosidade. Uma alternativa para solucionar tais problemas é a reação de transesterificação de óleos, visando a produção de um novo biocombustível denominado biodiesel (GHESTI *et al.*, 2012).

Por definição, segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e outras associações internacionais como *European Parliament in Directive* e *American Society for Testing and Materials (ASTM)*, o biodiesel é um biocombustível constituído de ésteres de monoalquil de ácidos graxos derivados de gordura animal ou de óleos vegetais (ILGEN & AKIN *et al.*, 2009; BORSATO *et al.*, 2012).

Esse biocombustível possui uma alta aceitação na substituição de combustíveis fósseis devido a maior lubricidade, alto ponto de fulgor, biodegradabilidade, baixa emissão de poluentes, ausência de compostos de enxofre e aromáticos, altos rendimentos de reação de produção, além da possibilidade de ser utilizado como aditivo ou ainda como substituto parcial de diesel (DI SERIO *et al.*, 2008; CORDEIRO *et al.*, 2011).

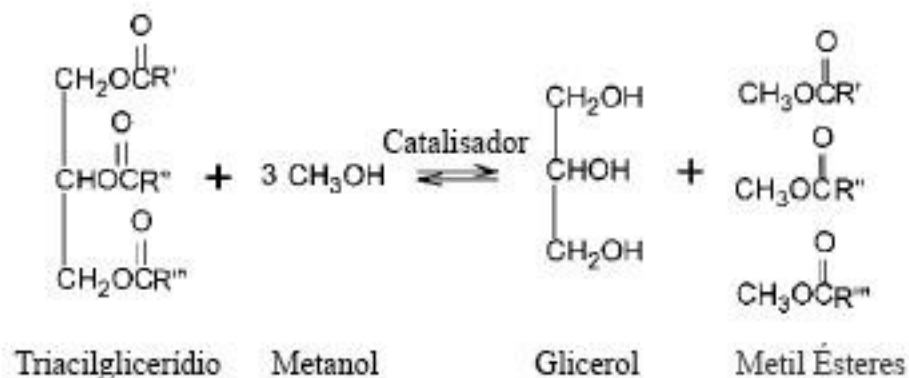
O biodiesel pode ser utilizado puro ou em mistura com diesel e, atualmente no Brasil a Lei nº 13.263 de 23 de março de 2016 assegura a adição de 8 % de biodiesel ao diesel comercial, com projeções 9 % em 2018 e 10 % até 2019 (BRASIL, 2016).

Dessa maneira, prevê-se a crescente demanda de biodiesel para os próximos anos, com a necessidade na melhora da produção, reduzindo custos, etapas de processo, além de tornar a obtenção mais sustentável, com a diminuição de resíduos (KOCÍK *et al.*, 2015).

## 1.1 OBTENÇÃO DO BIODIESEL

O processo mais comum de obtenção de biodiesel, chamado de transesterificação, se processa por meio da reação de um triacilglicerídio na presença de um álcool de cadeia curta e de um catalisador. A Figura 1 ilustra a reação, na qual o produto principal é uma mistura de metil ésteres (biodiesel) e como subproduto o glicerol (LIU *et al.*, 2007; HELWANI *et al.*, 2009).

**Figura 1** - Reação de transesterificação para obtenção de biodiesel.



**Fonte:** DI SERIO *et al.*, 2008 (adaptado)

Como matéria-prima, podem ser utilizadas qualquer substância que contenha triacilglicerídeos, como por exemplo óleo de origem vegetal, gordura animal, além de óleo residual utilizado em frituras. Entretanto deve-se levar em consideração fatores como quantidade de compostos saturados e insaturados, acidez, ácidos graxos livres, pois esses aspectos influenciarão diretamente na qualidade e características do produto final (MANDHUVILAKKU & PIRAMAN, 2013).

Geralmente são utilizados etanol ou metanol como álcool de cadeia curta na reação. Por ser obtido a partir, principalmente, da cana-de-açúcar, ou outras frutas e leguminosas, o etanol produz um biodiesel totalmente renovável. No entanto, são obtidos rendimentos de reação mais altos quando o álcool utilizado é o metanol, devido ao menor impedimento estérico. Além disso o etanol pode apresentar desvantagens como dificuldade na decantação da glicerina ao final do processo e aumento de custos na produção (BORSATO, *et al.*, 2010; OLIVEIRA, 2014; SILVA FILHO, 2010).

Os catalisadores utilizados podem ser ácidos ou básicos de caráter homogêneo ou heterogêneo. O tipo de catálise mais utilizado atualmente é a básica homogênea, como por exemplo hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, que apresentam vantagens como um maior rendimento de reação e possibilidade de reação em condições brandas de temperatura e pressão, porém esse tipo de catálise apresenta desvantagens tais como a necessidade de etapas de remoção do catalisador e a afinidade com a água e os ácidos graxos livres, ocasionando na formação de emulsões e sabão (SALINAS *et al.*, 2010; XIE & LI, 2006; CORDEIRO *et al.*, 2011).

## 1.2 CATÁLISE HETEROGÊNEA

Apesar da maior parte da produção de biodiesel ainda ocorrer por meio de catálise básica homogênea, é crescente a utilização de catalisadores heterogêneos, pois estes podem apresentar diversas vantagens tais como a possibilidade da sua recuperação ao final da reação, e a possibilidade de reutilização em um novo processo (CORDEIRO *et al.*, 2011).

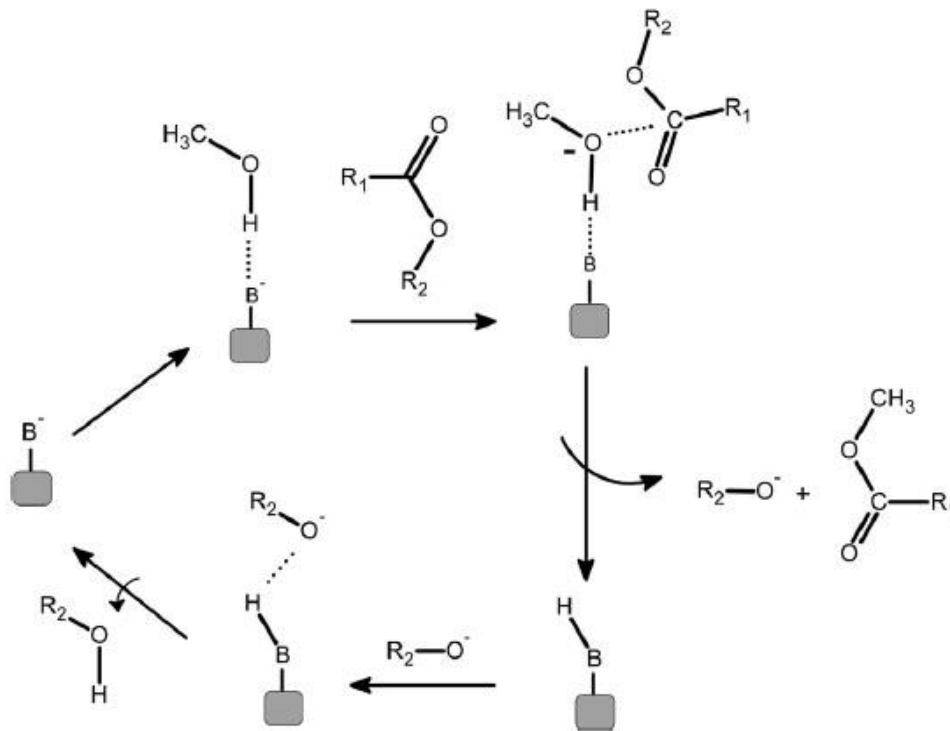
O uso da catálise heterogênea pode ainda implicar na eliminação de diversas etapas de lavagem e remoção do catalisador, tendo em vista que permanecem em uma fase separada dos produtos da reação, assegurando maior rentabilidade e eficiência do processo de produção, além de reduzir os custos e resíduos por eliminar o uso de alguns reagentes, como ácido clorídrico requerido na lavagem com catálise básica e sais de secagem como sulfato de sódio (GOMES *et al.*, 2008; YAN *et al.*, 2010).

O mecanismo de reação para a catálise heterogênea possui o mesmo princípio da catálise homogênea ácida ou básica. A diferença observada para os dois tipos de catálise, é que na homogênea os reagentes se encontram na mesma fase, enquanto na heterogênea a reação ocorre na superfície do catalisador sólido (ENDALEW *et al.*, 2011). No caso da reação sob catálise básica, é criado um alcóxido nucleofílico do álcool, que ataca a parte eletrofílica do grupo carbonil no triacilglicerídeo.

A Figura 2 apresenta o mecanismo da reação de transesterificação para catálise heterogênea com sítio básico (B), mostrando sua interação com a molécula de álcool, que favorece o ataque do par de elétrons do oxigênio ao

carbono da carbonila do triacilglicerídeo, formando um intermediário tetraédrico, dando origem a uma molécula de éster e um íon alcóxido (LIU *et al.*, 2008; CORDEIRO *et al.*, 2011).

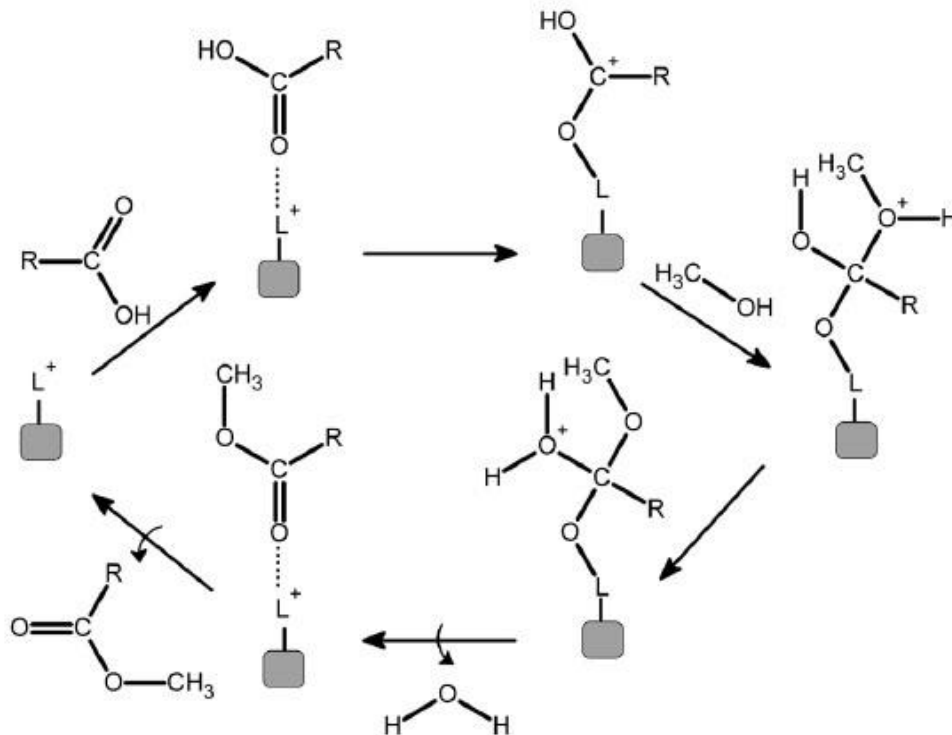
**Figura 2** - Mecanismo da reação de transesterificação com catalisador heterogêneo de sítio básico.



Fonte: CORDEIRO *et al.*, 2011.

Na catálise ácida o grupo carbonil é protonado que é atacado pelo álcool, criando um intermediário tetraédrico. A Figura 3 mostra o mecanismo da reação de esterificação com catalisador heterogêneo de sítio ácido (L), na qual o ácido graxo é protonado, formando um íon oxônio, que é atacado pelo álcool por meio de uma reação de troca, originando o éster correspondente após a perda do próton (MELERO *et al.*, 2009).

**Figura 3** - Mecanismo da reação de esterificação com catalisador heterogêneo de sítio ácido.



Fonte: CORDEIRO *et al.*, 2011

Diversos tipos de catalisadores vêm sendo desenvolvida nos últimos anos, como no estudo conduzido por Xie & Li (2006), em que utilizaram zeólitas do tipo NaX como catalisadores de sítio básico, e no trabalho desenvolvido por Brito *et al.* (2012) que também utilizou zeólitas porém com diferentes teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tanto ácidas como básicas.

Também podem ser utilizados na catálise heterogênea compostos de coordenação, resinas de troca iônica, líquidos iônicos e outros compostos (CORDEIRO *et al.*, 2011).

Os óxidos também são empregados como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel, como por exemplo  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ , dentre outros (SALINAS *et al.*, 2010; FARIAS *et al.*, 2015).

### 1.3 ÓXIDOS METÁLICOS

Os óxidos metálicos são amplamente utilizados na transesterificação de biodiesel. Sua estrutura é composta por íons positivos de metal, que atuam como

ácido de Lewis, e íons oxigênio que se comportam como base de Bronsted, que na reação fornece sítios de absorção na qual as ligações da hidroxila do álcool são rompidas formando metóxido e  $H^+$ . Os íons metóxido reagem com as moléculas de triacilglicerídios, formando os ésteres (REFAAT *et al.*, 2011).

Contudo, a maioria das reações que utilizam óxidos metálicos como catalisadores, sendo esses de metais alcalinos, alcalinos terrosos, metais de transição ou terras raras, ocorre em condições extremas de temperatura e pressão. Dessa maneira, diversos catalisadores vêm sendo desenvolvidos para que a transesterificação possa ocorrer em condições mais brandas, como por exemplo com outros compostos suportados, na qual é possível criar uma estrutura estável com o óxido e tais compostos, capazes de realizar a reação de transesterificação sem que o catalisador lixivie para o produto final ou em mistura com outros óxidos (REFAAT *et al.*, 2011; ILGEN & AKIN, 2009).

Os metais alcalinos terrosos formam óxidos por meio de combinação direta com oxigênio ou pela decomposição de carbonatos.  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$  e  $BaO$  possuem altos pontos de fusão e condutividade térmica, cristalizam em estrutura cúbica, e a medida que o raio do cátion aumenta, ao descer no grupo, a energia de rede desses compostos diminui, ocasionando a diminuição dos pontos de fusão. A reação com água converte lentamente o  $MgO$  em  $Mg(OH)_2$ , que possui baixa solubilidade. Os óxidos de  $Ca$ ,  $Sr$  e  $Ba$  reagem rapidamente e exotermicamente com água e absorvem  $CO_2$  da atmosfera (HOUSECROFT & SHARPE, 2008).

No estudo desenvolvido por Ilgen e Akin (2009), foi utilizado o óxido de magnésio como base para produção de um catalisador heterogêneo alcalino, que se mostrou eficiente na produção de biodiesel, com alto rendimento de reação.

Os elementos do bloco d formam diversos óxidos com estruturas diferentes. Esses metais são capazes de produzir altos estados de oxidação, mas também pode formar compostos com estado de oxidação muito baixos. Em alguns casos, como por exemplo o  $TiO_2$ , os óxidos dos metais de transição podem ser bastante estáveis e pouco solúveis em água, essa estabilidade pode aumentar com o aumento do número de oxidação (SHRIVER & ATKINS, 2008).

A aplicação de um catalisador produzido com potássio suportado em dióxido de titânio foi estudada por Salinas *et al.* (2012), em que se obteve total conversão do óleo de canola em biodiesel. Farias *et al.* (2015) adicionou betonita ao óxido de cobre para ser utilizado como catalisador, obtendo sucesso na reação de

transesterificação com óleo de soja e etanol.

No caso dos lantanoides, seus óxidos binários possuem estruturas complexas e muitos deles são polimórficos, com transições de estrutura ocorrendo conforme a temperatura é variada. São formados principalmente por decomposição térmica de sais óxiácidos. Podem possuir propriedades desejáveis para aplicação em diversas áreas de pesquisa, como o caso do  $CeO_2$ , que é termicamente estável, possui condutividade elétrica e grande capacidade de armazenar e liberar oxigênio (SHRIVER & ATKINS, 2008; CASALI *et al.* 2014).

Os óxidos de terras raras também são utilizados na catálise de reações de transesterificação, como no estudo de Yan *et al.* (2009), que utilizou como catalisador  $ZnO-La_2O_3$  reações de transesterificação, esterificação e hidrólise do biodiesel com óleos residuais e não refinados, que apresentou redução nos custos do processo de produção, diminuindo etapas de purificação.

#### 1.4 ESTABILIDADE OXIDATIVA

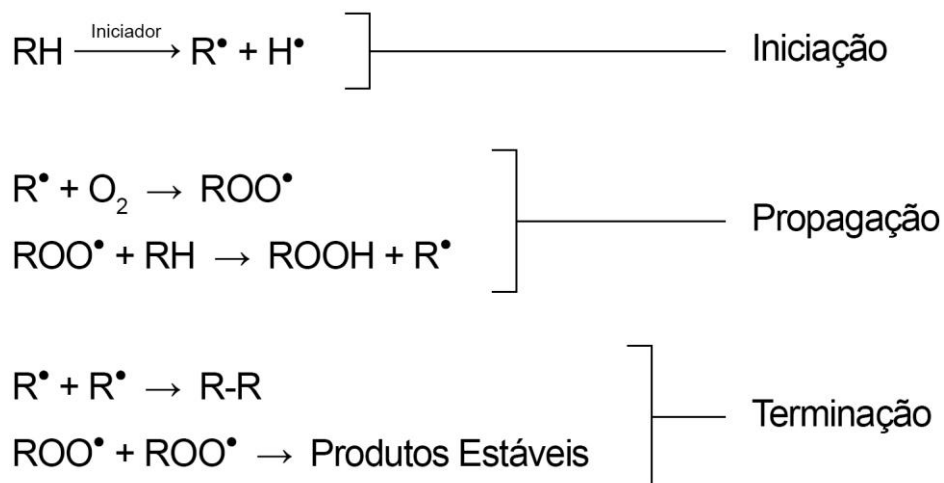
Estabilidade oxidativa é a resistência do combustível ao processo de degradação, que forma espécies indesejadas, alterando suas propriedades e qualidade. Esse processo pode ser acelerado pelas condições de armazenamento, que podem incluir exposição a luz ou ao ar, altas temperaturas e a presença de materiais que atuem como catalisador da oxidação (PULLEN & SAEED, 2012; KNOTHE, 2007).

Outro fator importante que contribui para a estabilidade oxidativa é a matéria prima utilizada na obtenção do biodiesel. O perfil de teores de saturação e instauração do óleo ou gordura de origem influencia no produto final. No caso do biocombustível produzido com óleos vegetais, que possuem grandes quantidades de ácidos graxos com duplas ligações, a baixa estabilidade a oxidação é de grande preocupação, principalmente quando armazenado por longos períodos (KNOTHE, 2007).

A reação dos ésteres que compõem o biodiesel com oxigênio do ar (Figura 4), ou seja, sua auto-oxidação, ocorre em três etapas, a iniciação, propagação e terminação. A iniciação corresponde ao período de indução que precede a oxidação, no qual as moléculas de óleos ou gorduras se convertem em radicais gordurosos livres. Diversos agentes, como a luz (especialmente na faixa do

UV), calor e íons de metais pesados (principalmente cobre e ferro) são os principais iniciadores do processo de auto-oxidação. Nesta etapa, o hidrogênio alílico do biodiesel é removido, devido ao enfraquecimento da ligação alifática C-H do carbono adjacente pela ligação dupla, formando o radical ( $R^\bullet$ ). A propagação é uma reação subsequente, onde o radical livre reage com o oxigênio para formar o radical ( $ROO^\bullet$ ) e hidroperóxido ( $ROOH$ ). O radical peróxido cria imediatamente um novo radical livre ( $R^\bullet$ ) que se liga a outro oxigênio do ar, iniciando uma reação em cadeia, com uma taxa de decomposição exponencialmente rápida. A terminação ocorre quando dois radicais livres são combinados, formando produtos secundários (GUIMARÃES, 2011; FARMER & SANDRALINGAN, 1942; GALVAN *et al.*, 2013).

**Figura 4** – Reação de auto-oxidação do biodiesel.



**Fonte:** KUMAR *et al.*, 2016 (adaptado).

Esses produtos secundários aumentam a acidez do biodiesel, formando álcool, aldeídos e ácidos carboxílicos corrosivos que podem causar desgaste do motor e polímeros que podem causar o entupimento dos filtros e sistemas de injeção. Portanto, a estabilidade oxidativa é um importante parâmetro para o controle da qualidade do biodiesel, estabelecido por normas nacionais e internacionais, como por exemplo a NBR 14214 que estabelece o valor mínimo de 6 horas no método acelerado Rancimat para este parâmetro (ORIVES *et al.*, 2014).

Tendo em vista as diversas possibilidades de produção de biodiesel,

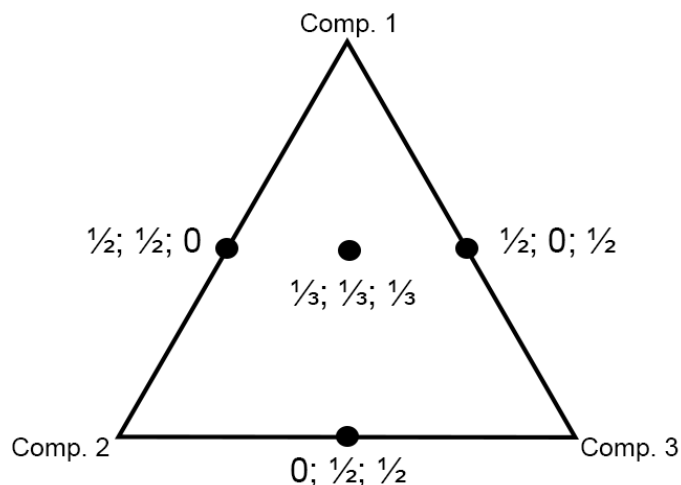
tanto de matéria-prima, como catalisadores, que ao final alteram suas propriedades, inclusive a estabilidade oxidativa, surge a possibilidade de se misturar componentes para se obter um produto otimizado de acordo com a qualidade desejada, em termos de rendimento de reação, teor de éster, período de indução, dentre outros parâmetros que garantem a qualidade do biodiesel (DUNN, 2009).

### 1.5 DELINEAMENTO DE MISTURAS

O delineamento de misturas é uma ferramenta que possibilita a formulação de um produto de excelência, por meio da mistura de dois ou mais componentes em diferentes proporções. O desenvolvimento desse produto requer procedimentos de otimização, que buscam melhorar as condições de formulação e processamento, por meio de respostas geradas simultaneamente no delineamento (ORIVES *et al.*, 2014).

A Figura 5 apresenta um esquema de um delineamento de misturas para três componentes. Os vértices representam cada uma das substâncias utilizadas separadamente, as arestas as três misturas binárias e o ponto central, a mistura ternária.

**Figura 5** - Esquema de delineamento de mistura para três componentes.



**Fonte:** Autora

Diversas áreas da ciência utilizam o delineamento para obtenção de modelos, estimar parâmetros e otimizar processos. Essa ferramenta é eficiente na

descoberta de relações entre as variáveis de resposta e nos parâmetros que influenciam essas respostas (GIESE *et al.*, 2011).

As propriedades das amostras são determinadas pelas proporções dos componentes na mistura. A soma de todos esses componentes deve ser igual a 100 %, dessa maneira, quando a proporção de um deles é alterada, as demais também devem ser ajustadas (CARVALHO *et al.*, 2013).

Esse método vem sendo empregado para diversos fins, como na mistura de matérias primas para obtenção de biodiesel (ANGILELLI, 2016) e na mistura de antioxidantes naturais e sintéticos para adição em biocombustível (SPACINO *et al.*, 2016; BUOSI *et al.*, 2016).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar catalisadores heterogêneos a partir de óxidos metálicos para a produção de biodiesel, e aplicar o delineamento de misturas simplex-cetroide, afim de se obter uma formulação otimizada que forneça os melhores reultados de teor de éster, rendimento de reação e período de indução.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os catalisadores heterogêneos a partir de três diferentes óxidos metálicos, suportados em hidróxido de potássio.
- Produção de biodiesel com as proporções de catalisadores indicadas pelo delineamento de misturas ternárias.
- Realização de cromatografia a gás para a determinação e quantificação de ésteres que compõem cada amostra de biodiesel obtida.
- Submeter as amostras ao método acelerado afim de se obter o seu período de indução.
- Aplicação da otimização multiresposta para que se obtenha as proporções de catalisadores que forneça o biodiesel com melhores resultados de teor de éster, rendimento de reação e período de indução.
- Validação experimental da otimização multirresposta e teste t para amostra simples
- Caracterização dos catalisadores obtidos por meio de difração de raios-X.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Para a síntese dos catalisadores, foram utilizados três óxidos metálicos diferentes, óxido de magnésio, dióxido de cério e dióxido de titânio, os quais foram 48 g e adicionados 12 g de hidróxido de potássio em proporção de 20%, totalizando 60 g de catalisador. A mistura foi homogeneizada com água destilada e em seguida levada a estufa por 16 horas a 120 °C para secagem. Após esse processo, foram calcinados em forno mufla durante 5 horas a 500 °C e embalados a vácuo até o momento do uso.

#### 3.2 PRODUÇÃO DO BODIESEL

Foram pesados 50 g de óleo de soja, sem adição de antioxidantes, fornecidos pela Cooperativa Imcopa, localizada na cidade de Cambé – PR, ao qual foi adicionado 4 g dos catalisadores obtidos e 25 mL de metanol P.A. (Anidrol: 99,8 %), mantidos sob agitação e refluxo por 2 horas a 65 °C. Após a transesterificação, os produtos foram levados a um funil de separação, formando três fases, uma contendo biodiesel, a segunda de glicerina e a última fase, os catalisadores. A glicerina, juntamente com os catalisadores foram recolhidos e armazenados em um frasco. O biodiesel foi desumidificado com sulfato de sódio anidro (Dinâmica: P.A.) na proporção de 20 % em relação a massa do biodiesel, que foram agitados por 15 minutos e filtrado para a retirada do sal.

#### 3.3 CROMATOGRAFIA

O perfil e a quantificação de éster foram realizados por cromatografia a gás, com um equipamento CG-Shimadzu-GC2010-plus acoplado a um espectrômetro de massas MS-QP2010-Ultra também da marca Shimadzu. Foi utilizada uma coluna da marca Restek modelo RT-2560 com 100 metros de comprimento e 0,25 milímetros de diâmetro interno e 0,25 micrômetro de espessura de filme. A injeção foi realizada manualmente, com temperatura do injetor a 240 °C. A temperatura inicial da coluna foi de 190 °C durante 1 minuto, elevando para 200

°C com uma taxa de 1,5 °C.min<sup>-1</sup> e mantendo a 200 °C por 2 minutos, e em seguida elevou-se a temperatura para 230 °C também em uma taxa de 1,5 °C, mantendo em 230 °C por 12 minutos. O tempo total da corrida foi de 41,67 minutos, com gás de arraste Hélio 5.0, pressão total da coluna de 110 kPa, fluxo total de 18,7 mL.min<sup>-1</sup>, 0,31 mL.min<sup>-1</sup> de fluxo da coluna. A velocidade linear do gás foi de 11,7 cm.s<sup>-1</sup>, e razão do Split de 1:50 com fluxo de purga de 3 mL.min<sup>-1</sup>. As condições do detector de massas foram temperaturas da fonte de íons e de interface de 200 e 230 °C respectivamente, voltagem do detector relativa ao tuning do método (0,73), com tempo de varredura do scanner de íons de 18,00 a 41,67 minutos e faixa de leitura do scanner 35 a 500 (razão massa/carga). Para o preparo da amostra, foi utilizado 40 mg de biodiesel, 500 µL de padrão interno C<sub>23</sub> e completado até 1 mL com heptano. Por meio do perfil cromatográfico, foi possível identificar os compostos saturados e insaturados, que foram somados para determinar o total de cada um.

### 3.4 RENDIMENTO DE REAÇÃO

O cálculo do rendimento de reação foi realizado por meio da estequiometria da reação de transesterificação, considerando a massa da matéria-prima utilizada e do biodiesel obtido, tomando como base de cálculo a massa molar do ácido oleico (Equação 1).

$$\eta = \frac{m_1 \cdot W_1}{m_2 \cdot 3W_2} \cdot 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Na qual  $\eta$  é o rendimento,  $m_1$  a massa experimental do biodiesel,  $m_2$  a massa da matéria-prima,  $W_1$  a massa molar do ácido oleico e  $W_2$  a massa molar do metil oleato.

### 3.5 ESTABILIDADE OXIDATIVA

As amostras foram submetidas ao método acelerado de acordo com a norma EN 14112 (EN, 2003), utilizando o equipamento Rancimat (marca: Metrohm, modelo: 873), a 110 °C, com uma taxa de ar de 10 L h<sup>-1</sup>. Nessas

condições, há a formação de produtos voláteis, de degradação do biodiesel, que ocasionam no aumento da condutividade elétrica, sendo possível detectar o período de indução (PI), parâmetro que mede a estabilidade oxidativa em horas, que corresponde o ponto de inflexão da curva do gráfico de condutividade elétrica versus o tempo, fornecido pelo aparelho (GALVAN *et al.*, 2013).

### 3.6 DELINEAMENTO DE MISTURAS

O delineamento experimental de mistura foi processado pelo *software* STATISTICA (2009), que foi aplicado a 3 componentes (catalisadores Cat1, Cat2 e Cat3), com duas repetições no ponto central e com  $2^q-1$  combinações de mistura, sendo q igual ao número de componentes, com soma igual a 1 ou 100 % (CALADO & MONTGOMERY, 2003). Os parâmetros utilizados na otimização foram teor de éster, rendimento de reação e período de indução.

### 3.7 MODELO MATEMÁTICO

A função utilizada no delineamento de misturas foi (Equação 2):

$$Y_k(x) = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j < l \leq q} \beta_{ijl} x_i x_j x_l \quad \text{Eq. 2}$$

Em que  $Y_k$  representa as respostas teor de éster, rendimento de reação e período de indução;  $x_i$  são as variáveis independentes, correspondentes aos catalisadores Cat1, Cat2 e Cat3; e  $\beta$  é o parâmetro estimado.

### 3.8 RECUPERAÇÃO DOS CATALISADORES

Após recolhidos com a glicerina, ao final da reação de transesterificação, os catalisadores foram reservados por três dias para decantação, e em seguida a glicerina foi retirada, e os catalisadores lavados com etanol etílico (Anidrol, P.A. 99,9 %) por três vezes. Após, foram secos em estufa por 16 horas a 120 °C, macerados e pesados. Foram adicionados 20 % de KOH em relação a

massa recuperada de catalisadores, que foram homogeneizados com água destilada, secos em estufa novamente a 120 °C por 16 horas e calcinados em forno mufla por 5 horas a 500 °C, que foram embalados a vácuo até o momento do uso.

### 3.9 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do LARX (Laboratório Multiusuário da Pró Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação) da Universidade Estadual de Londrina, com um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com a técnica  $\theta$ - $2\theta$  e geometria Bragg Brentano. A tensão utilizada foi de 40 kV e a corrente 30 mA. O intervalo de varredura foi de 10 a 90 ° com passo angular de 0,05 ° e tempo de contagem por ponto de 2 segundos.

### 3.10 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

As análises de fluorescência de raios-X (FRX) foram realizadas no LARX (Laboratório Multiusuário da Pró Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação), utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX-720, com atmosfera ambiente, com colimador de 3 mm, tensão de 50 kV e corrente 181  $\mu\text{A}$  para o canal Ti-U e 15 kV e 1000  $\mu\text{A}$  para o canal Na-Sc, fonte de ródio com energia de 20,216 eV.

### 3.11 INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

Para a determinação do teor de éster do biodiesel produzido com catalisador recuperado, foi utilizado o infravermelho próximo. Os espectros de reflectância na região foram coletados em um espectrômetro FOSS modelo XDS Rapid Content™ Analyzer, com resolução 2 nm, 32 varreduras para cada amostra, sendo que a região espectral foi de 400 a 2500 nm. O equipamento realiza refletâncias difusas, onde os sinais são expressos em absorbância  $[\log(1/R)]$  em função dos comprimentos de onda ( $\lambda$ ).

Para a construção dos modelos de calibração foram utilizadas 25 amostras de biodiesel. As amostras foram colocadas em porta amostra de quartzo

para líquidos do próprio equipamento, onde elas foram submergidas em um suporte banhado à ouro (Au) com 1.0 mm de caminho óptico (reflector).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 DELINEAMENTO DE MISTURAS

Para este trabalho foram selecionados o óxido de magnésio, dióxido de cério e dióxido de titânio, para serem utilizados como catalisadores na obtenção de biodiesel. A escolha foi feita visando testar um óxido de metal alcalino terroso, um de metais de transição e outro de terras raras, afim de observar o comportamento de cada grupo como catalisador.

Os três óxidos foram, inicialmente, testados puros, e não foram eficientes para catalisar a reação de transesterificação nas condições desejadas de 60 °C, pressão normal com agitação por 2 horas.

Em função dos resultados apresentados pelos testes preliminares, foram realizadas modificações nestes catalisadores seguindo a metodologia proposta por Ilgen e Akin (2012), em que sítios básicos são gerados na estrutura dos óxidos a partir de tratamento com KOH, permitindo que a reação ocorresse nas condições determinadas, possibilitando a recuperação do catalisador e levando a formação de produtos com pH neutro, que dispensa as etapas de lavagem.

Os catalisadores heterogêneos sintetizados foram denominados Cat1 (MgO/KOH), Cat2 (CeO<sub>2</sub>/KOH) e Cat3 (TiO<sub>2</sub>/KOH), que foram aplicados no delineamento experimental simplex-centroide, composto por 7 experimentos, com ensaios dos catalisadores utilizados separadamente, em misturas binárias e no ponto central em misturas ternárias, realizado em triplicata.

A Tabela 1 apresenta o teor total de ésteres e as proporções de componentes saturados e insaturados. Os biodiesel obtidos são constituídos por ésteres metílicos variando de C14 até C22, nos quais os ésteres metílicos dos ácidos graxos de C18 constituem a maior proporção nas amostras, por serem produzidos a partir do óleo de soja, que são constituídos majoritariamente pelos ácidos esteárico, oleico, linoleico, linolênico (COSTA *et al.*, 1999).

A norma EN 14103 (EN, 2003) determina um teor mínimo de éster de 96,5 %, pode-se observar que apenas o biodiesel produzido com os catalisadores Cat2 e Cat3 não atingiu essa porcentagem, apresentando um valor de 96,11 %.

**Tabela 1** – Teor de saturados, isaturados e total de ésteres para cada ensaio.

Ensaio	Mistura <sup>a</sup>	Teor de Saturados (%)	Teor de Insaturados (%)	Teor total de ésteres (%)
1	(1,0,0)	19,99	80,20	99,96
2	(0,1,0)	20,92	73,47	99,90
3	(0,0,1)	29,36	62,61	96,53
4	(½,½,0)	31,35	63,69	96,77
5	(½,0,½)	19,83	80,48	99,99
6	(0,½,½)	26,64	65,04	96,11
	(⅓,⅓,⅓)	19,79	80,18	99,98
7	(⅓,⅓,⅓)	29,24	79,89	99,91
	(⅓,⅓,⅓)	30,38	79,58	99,96

<sup>a</sup>Proporções de Cat1, Cat2 e Cat3.

Por meio da Equação 1 foram calculados os rendimentos de reação para cada ensaio, mostrados na Tabela 2. O maior resultado foi de 98,7 % obtido para o biodiesel produzido apenas com o catalisador Cat3. O segundo valor mais alto de 96,2 %, para uma mistura de Cat2 e Cat3 e o menor rendimento para o ensaio de Cat2, de 92,3 %. Além da influência dos catalisadores, os altos rendimentos também são consequência do uso de metanol durante a produção (BORSATO *et al.*, 2010).

**Tabela 2** - Rendimento de reação dos ensaios do delineamento experimental.

Ensaio	Mistura <sup>a</sup>	Rendimento de Reação (%)
1	(1,0,0)	93,4
2	(0,1,0)	92,3
3	(0,0,1)	98,7
4	( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ ,0)	93,9
5	( $\frac{1}{2}$ ,0, $\frac{1}{2}$ )	93,7
6	(0, $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ )	96,2
	( $\frac{1}{3}$ , $\frac{1}{3}$ , $\frac{1}{3}$ )	93,9
7	( $\frac{1}{3}$ , $\frac{1}{3}$ , $\frac{1}{3}$ )	94,3
	( $\frac{1}{3}$ , $\frac{1}{3}$ , $\frac{1}{3}$ )	94,8

<sup>a</sup>Proporções de Cat1, Cat2 e Cat3

O período de indução (PI), parâmetro que mede a estabilidade oxidativa do biocombustível, para cada um dos ensaios, é apresentado na Tabela 3. O maior valor obtido foi de 3,46 horas, para o ensaio 1, com biodiesel produzido apenas com catalisador Cat1, enquanto o menor valor, de 1,23 h, para o ensaio 5, utilizando catalisadores Cat1 e Cat3, o que pode ser atribuído ao fato de que esse ensaio possui o maior teor de compostos insaturados quando comparados aos demais, o que facilita sua oxidação.

A norma EN14214 estabelece o valor mínimo para o PI de 6 horas (EN, 2003). Nenhum dos ensaios atingiu tal valor, o que pode ser atribuído ao fato de que a matéria prima utilizada foi o óleo de soja, que contém uma alta porcentagem de ácidos graxos insaturados, que faz com que o biodiesel produzido a partir desse óleo seja mais susceptível a oxidação, necessitando, por essa razão, de adição de antioxidantes para atingir, pelo menos, o limite inferior estabelecido pela norma (RAMOS *et al.*, 2009).

**Tabela 3** - Período de indução para os ensaios do delineamento experimental.

Ensaio	Mistura <sup>a</sup>	Período de Indução (h)
1	(1,0,0)	3,46
2	(0,1,0)	2,50
3	(0,0,1)	2,01
4	( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ ,0)	3,34
5	( $\frac{1}{2}$ ,0, $\frac{1}{2}$ )	1,23
6	(0, $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ )	2,27
	( $\frac{1}{3}$ , $\frac{1}{3}$ , $\frac{1}{3}$ )	2,51
7	( $\frac{1}{3}$ , $\frac{1}{3}$ , $\frac{1}{3}$ )	2,35
	( $\frac{1}{3}$ , $\frac{1}{3}$ , $\frac{1}{3}$ )	2,24

<sup>a</sup>Proporções de Cat1, Cat2 e Cat3

O delineamento experimental foi utilizado para avaliar o efeito dos catalisadores Cat1 ( $x_1$ ), Cat2 ( $x_2$ ) e Cat3 ( $x_3$ ) na produção de biodiesel, buscando-se obter melhores resultados em relação ao teor de éster total ( $Y_1$ ), rendimento de reação ( $Y_2$ ) e período de indução ( $Y_3$ ).

Para a avaliação das variáveis dependentes, foi utilizado o modelo especial cúbico, com os termos lineares e os termos de interações binárias e ternárias.

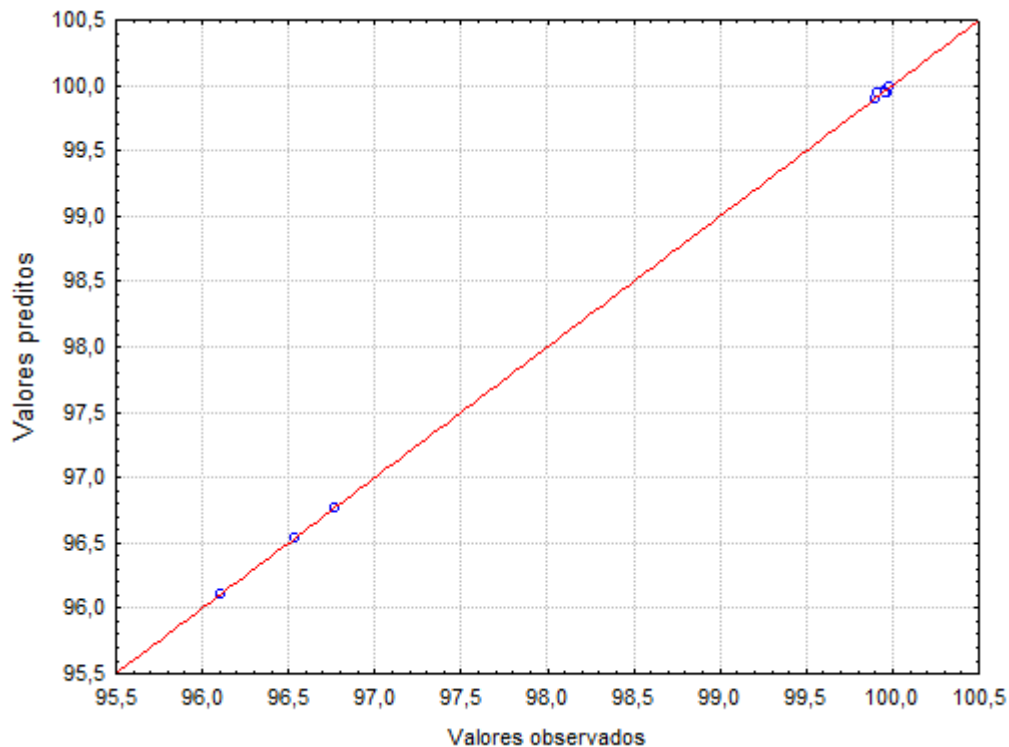
O modelo para a variável teor de éster mostrou ser significativo ( $p=2,82 \times 10^{-4}$ ) com coeficiente de determinação  $R^2$  igual a 0,9999,  $R^2_{ajust}$  igual a 0,9996 e o desvio da regressão, que indica a falta de ajuste, significativo ( $p=1,50 \times 10^{-4}$ ) devido a pequena variabilidade observada nos resultados obtidos no ponto central para esse parâmetro. Apesar disso, os demais parâmetros indicam a qualidade do modelo preditivo obtido.

A Equação preditiva (3) que representa o teor de éster ( $Y_1$ ) indica que todos os termos são significativos em nível de 5 %, destacados com números em negrito. Além disso, os termos lineares e de interação são positivos com exceção dos termos de interação binária entre  $x_1 \cdot x_2$  e  $x_2 \cdot x_3$ .

$$\hat{Y}_1 = 99,96x_1 + 99,90x_2 + 96,53x_3 - 12,66x_1 \cdot x_2 + 6,97x_1 \cdot x_3 - 8,42x_2 \cdot x_3 + 73,30x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad \text{Eq. 3}$$

O gráfico de dispersão (Figura 6), mostra os valores preditos versus os valores observados, confirmando que o modelo proposto descreve bem os dados experimentais, com os pontos localizados muito próximos da linha reta.

**Figura 6** - Gráfico de dispersão dos valores preditos versus os valores observados para o teor de éster



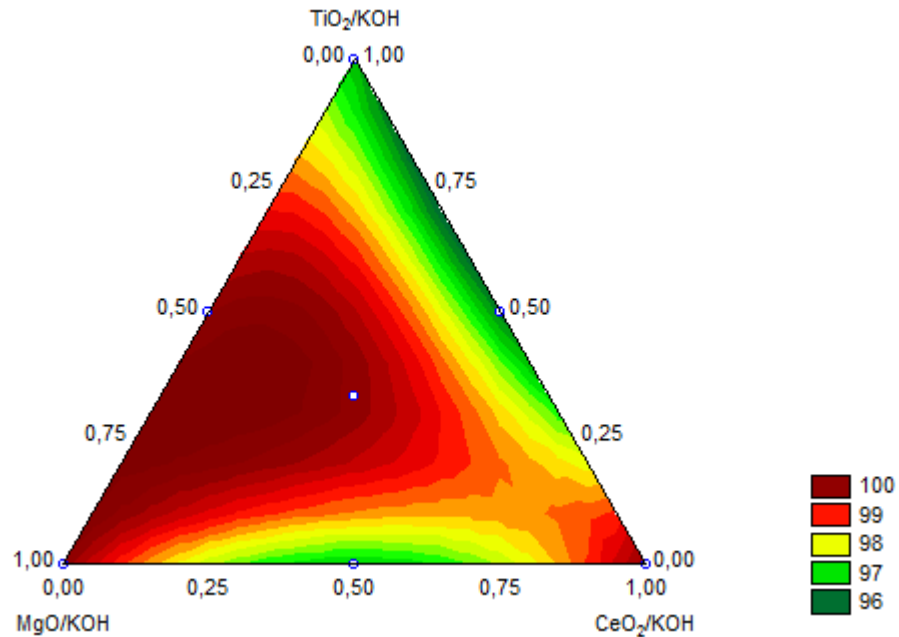
**Fonte:** Autora

A Figura 7 apresenta o gráfico de curvas de nível, obtida por meio da equação preditiva, referente ao teor de éster. Pode-se observar, na região de contorno, que os maiores valores são obtidos quando se utiliza uma mistura dos catalisadores Cat1 e Cat3, com maiores proporções de catalisador Cat1, ou também para o catalisador Cat2 utilizado isoladamente. Os resultados mais baixos são obtidos em biodiesel produzido com uma mistura dos catalisadores Cat2 e Cat3.

Estudos realizados por Salinas *et al.* (2010), mostraram que um

biodiesel produzido com  $\text{TiO}_2$  suportado em potássio a 70 °C e pressão ambiente apresentou 98 % de teor de éster. Kawashima *et al.* (2008), verificou que apenas 89 % de ésteres foram formados na transesterificação à 60 °C e condições normais de pressão, utilizando como catalisador  $\text{CaO-CeO}_2$ .

**Figura 7** - Curvas de nível para o teor de éster



**Fonte:** Autora

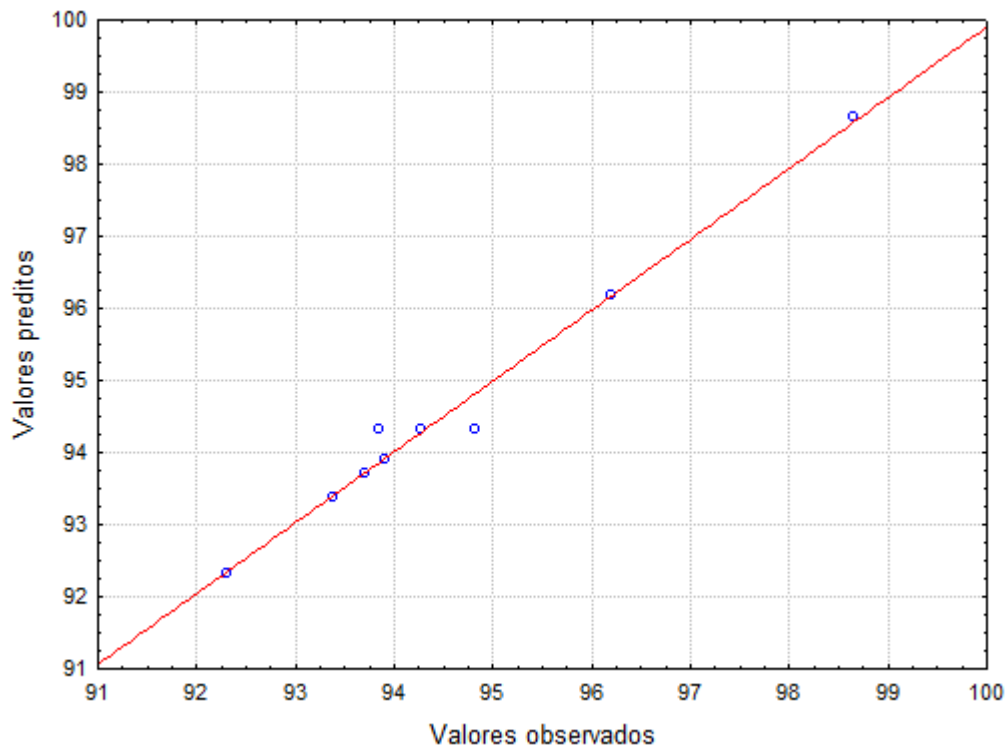
A variável dependente rendimento de reação, apresentou um modelo significativo, com  $p=0,05$ , coeficiente de determinação  $R^2$  igual 0,9825,  $R^2_{\text{ajust}}$  igual a 0,9301 e o desvio da regressão não foi significativo ( $p=0,694$ ).

A Equação preditiva (4), referente ao rendimento de reação ( $Y_2$ ), indica que os termos lineares, com influência positiva, e a interação binária  $x_1$  e  $x_3$ , com influência negativa no modelo, são significativos em nível de 5 %.

$$\hat{Y}_2 = 93,39x_1 + 92,31x_2 + 98,65x_3 + 4,20x_1 \cdot x_2 - 9,24x_1 \cdot x_3 + 2,84x_2 \cdot x_3 - 5,91x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad \text{Eq. 4}$$

A Figura 8 apresenta o gráfico de dispersão dos valores preditos versus os valores observados, confirmando uma boa correlação entre os dados obtidos experimentalmente e os valores preditos, visto que os pontos possuem pouca dispersão em relação a linha reta.

**Figura 8** - Gráfico de dispersão dos valores preditos versus os valores observados para o rendimento de reação



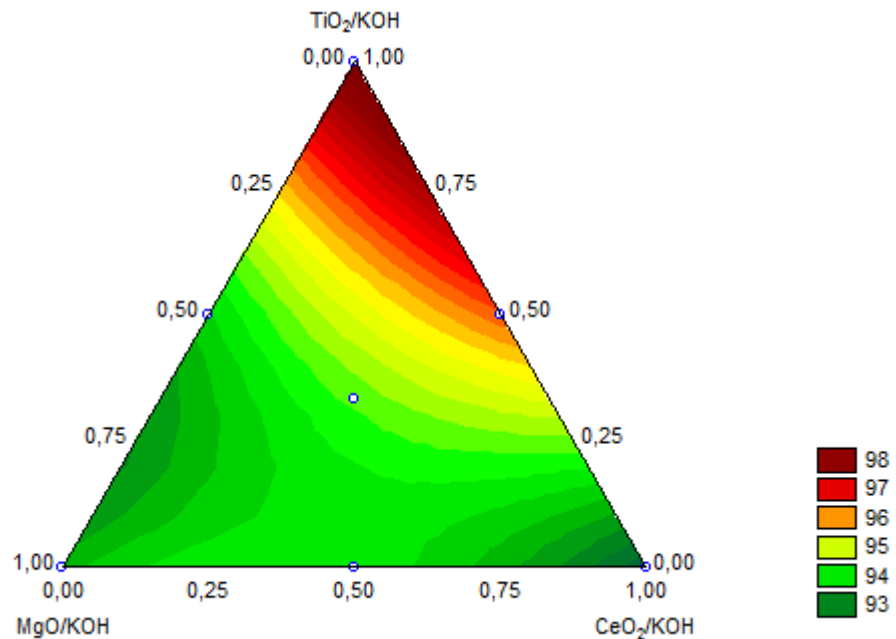
**Fonte:** Autora

O gráfico de curvas de nível para o rendimento de reação (Figura 9), obtida por meio da equação preditiva, mostra que os maiores valores de rendimento são obtidos para o biodiesel produzido apenas com o catalisador Cat3. Além disso, os piores resultados são para a mistura dos catalisadores Cat1 e Cat3 ou para o Cat2 utilizado isoladamente.

Madhuvilakku e Piraman (2013) obtiveram 92 % de rendimento de reação, quando sintetizaram um biodiesel de óleo de palma com 5 horas de reação, 60 °C e pressão ambiente, utilizando catalisador misto de TiO<sub>2</sub>-ZnO.

O modelo da variável PI mostrou ser significativo ( $p=0,031$ ),  $R^2$  igual a 0,9897 e o valor de  $R^2_{ajust}$  de 0,9589. O desvio da regressão não foi significativo, com valor de  $p=0,252$ .

**Figura 9** - Curvas de nível para o rendimento de reação



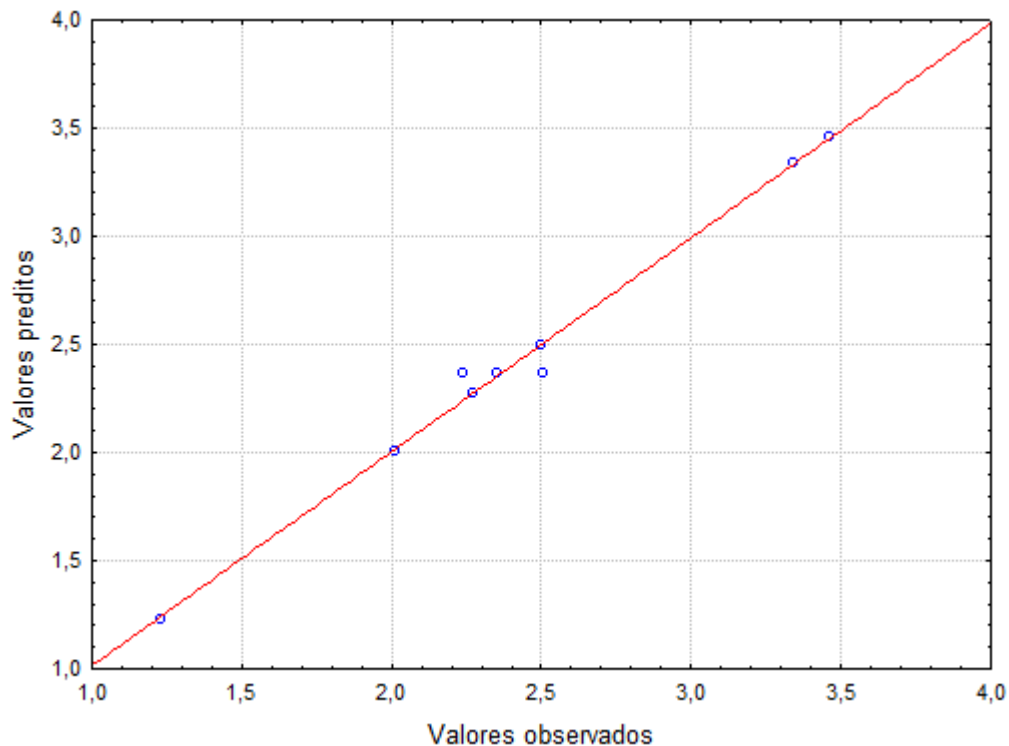
**Fonte:** Autora

A Equação preditiva (5), relativa a variável dependente PI ( $Y_3$ ), mostrou que os termos lineares e o termo de interação binária ( $x_1 \cdot x_3$ ) são significativos, sendo que influenciam positivamente e negativamente no modelo respectivamente.

$$\hat{Y}_3 = 3,46x_1 + 2,50x_2 + 2,01x_3 + 1,44x_1 \cdot x_2 - 6,02x_1 \cdot x_3 + 0,06x_2 \cdot x_3 + 5,73x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad \text{Eq. 5}$$

Os valores preditos versus os valores observados são apresentados no gráfico de dispersão (Figura 10), e confirma que o modelo proposto é capaz de descrever bem os dados experimentais, visto que os pontos possuem pouca dispersão em relação a linha reta.

**Figura 10** - Gráfico de dispersão dos valores preditos versus os valores observados para o período de indução



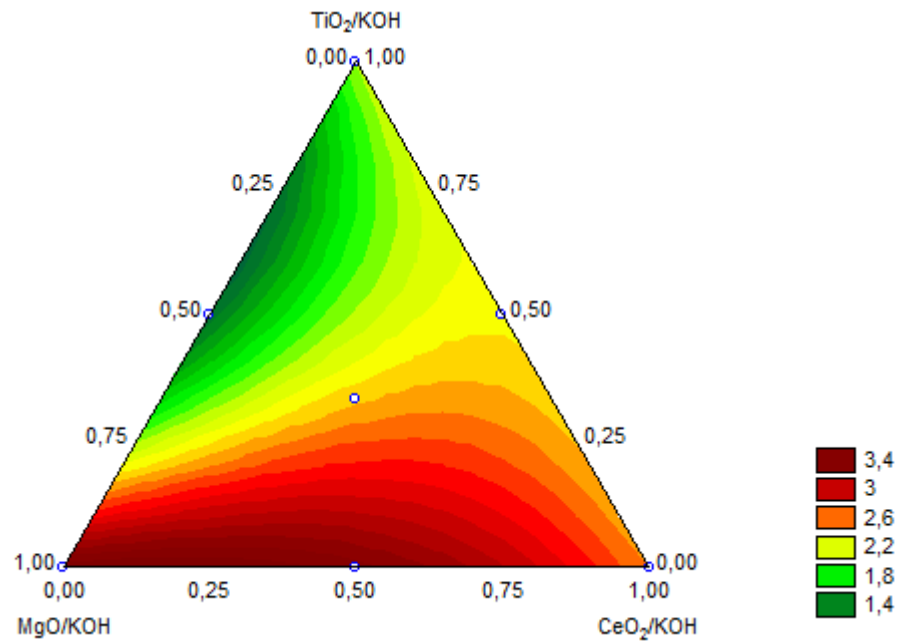
**Fonte:** Autora

A Figura 11 apresenta o gráfico de contorno para a variável PI, no qual pode-se observar que os maiores valores de estabilidade oxidativa são obtidos para o biodiesel produzido com o catalisador Cat1 isolado ou em mistura com o catalisador Cat2. Também pode-se notar que os resultados mais baixos são obtidos em mistura binária dos catalisadores Cat1 e Cat3.

Tendo em vista que quanto maior o número de instaurações, menor o período de indução do biocombustível, o fato da mistura Cat1 e Cat2 apresentar maior PI pode ser consequência do maior teor de saturados e menor número de insaturados, quando comparado com os demais ensaios (Tabela 1).

Angilelli (2016) obteve um PI de 11,57 horas utilizando o catalisador MgO/KOH em uma mistura otimizada de matérias-primas com gordura animal e óleo vegetal. Além disso, estudos de Hajjari *et al.* (2014) indicam que a adição de nano partículas de cério ao biodiesel em uma determinada concentração é capaz de aumentar o seu período de indução, agindo como um antioxidante.

**Figura 11** - Curvas de nível para o período de indução

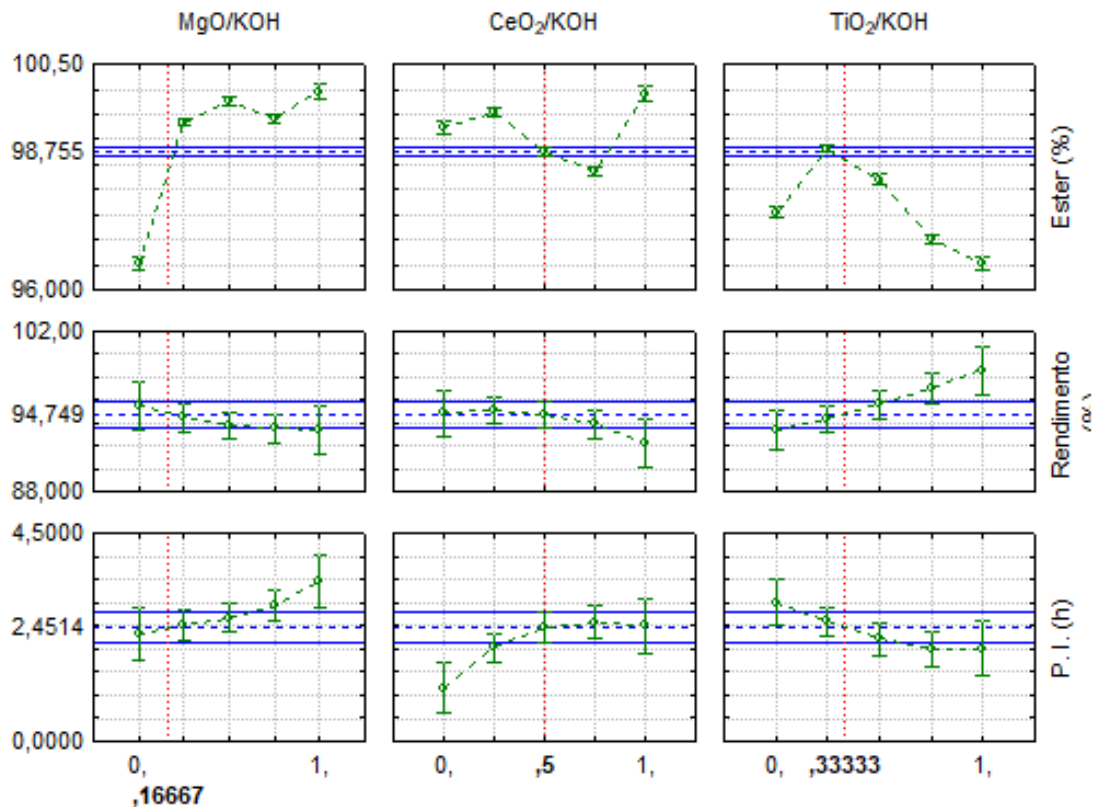


**Fonte:** Autora

#### 4.2 OTIMIZAÇÃO MULTIRRESPOSTA

Por meio dos resultados obtidos, utilizando as misturas determinadas pelo delineamento experimental, foi realizada a otimização multirresposta, a fim de se obter as proporções de cada catalisador que forneceria os melhores resultados de teor de éster, rendimento de reação e período de indução.

A Figura 12 apresenta a formulação ótima, com as respostas maximizadas, na qual a sua composição de catalisadores foi de 16,7 % de Cat1, 50,0 % de Cat2 e 33,3 % de Cat3 para um biodiesel com um teor de éster de 98,76 %, rendimento de reação de 94,8 % e 2,45 horas de período de indução. A mistura ótima contendo os três catalisadores é coerente com os resultados observados, tendo em vista que cada catalisador contribuiu de maneira diferente para as variáveis avaliadas, como pode-se observar nos gráficos de contorno (Figuras 7, 9 e 11).

**Figura 12** - Otimização multirresposta para os três parâmetros avaliados

Fonte: Autora

A Tabela 4 apresenta os valores preditos pela otimização multirresposta e obtidos experimentalmente para as respostas teor de éster, rendimento de reação e período de indução do biodiesel produzido. Para a validação das condições ótimas, foi utilizado o test t para amostra simples, que mostrou não existir diferença significativa ( $0,34 \leq p \leq 0,95$ ) entre o ótimo obtido e a média dos valores experimentais para as três respostas estudadas.

**Tabela 4** – Resultados preditos pela otimização multirresposta e obtidos experimentalmente.

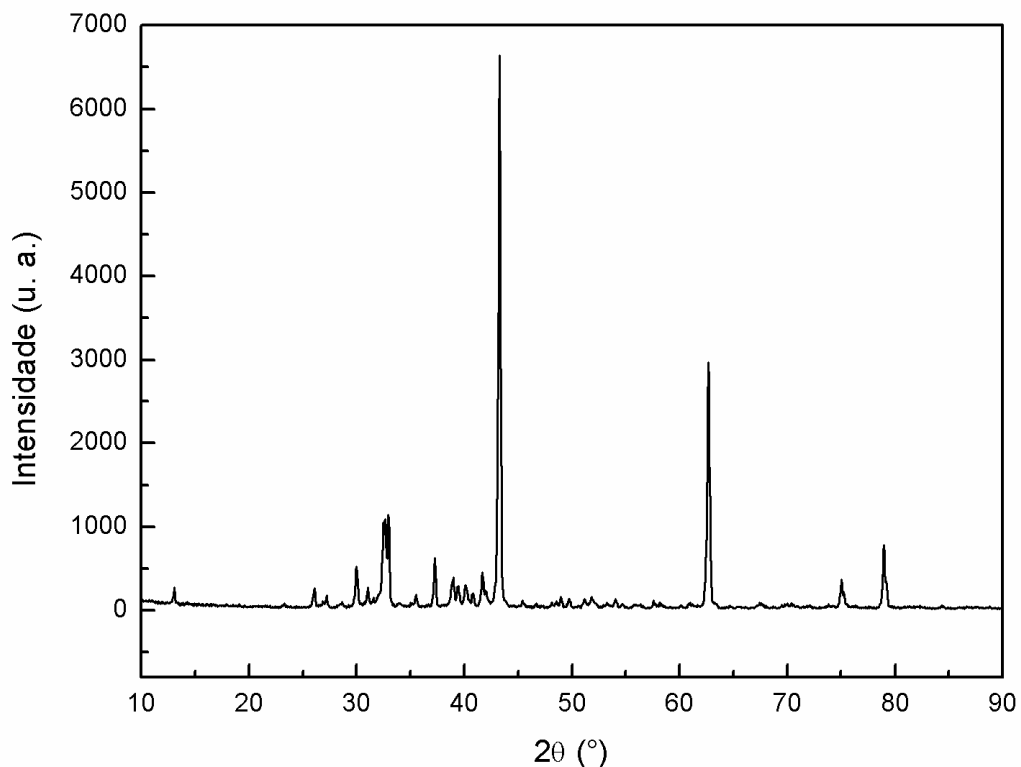
	Teor de éster (%)	Rendimento de Reação (%)	Período de indução (h)
Resultados preditos	98,76	94,8	2,45
Resultados obtidos	98,73	95,1	2,50

Fonte: Autora

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização dos catalisadores obtidos foi realizada por meio de análises de difração de raio X (DRX). A Figura 13 apresenta o difratograma para o catalisador Cat1, no qual foram identificadas as fases MgO e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A presença do carbonato de potássio deve-se a interação com o CO<sub>2</sub> do ar durante a etapa de calcinação (ILGEN & AKIN, 2009).

**Figura 13** – Difratograma de raio-X do catalisador produzido com MgO/KOH.

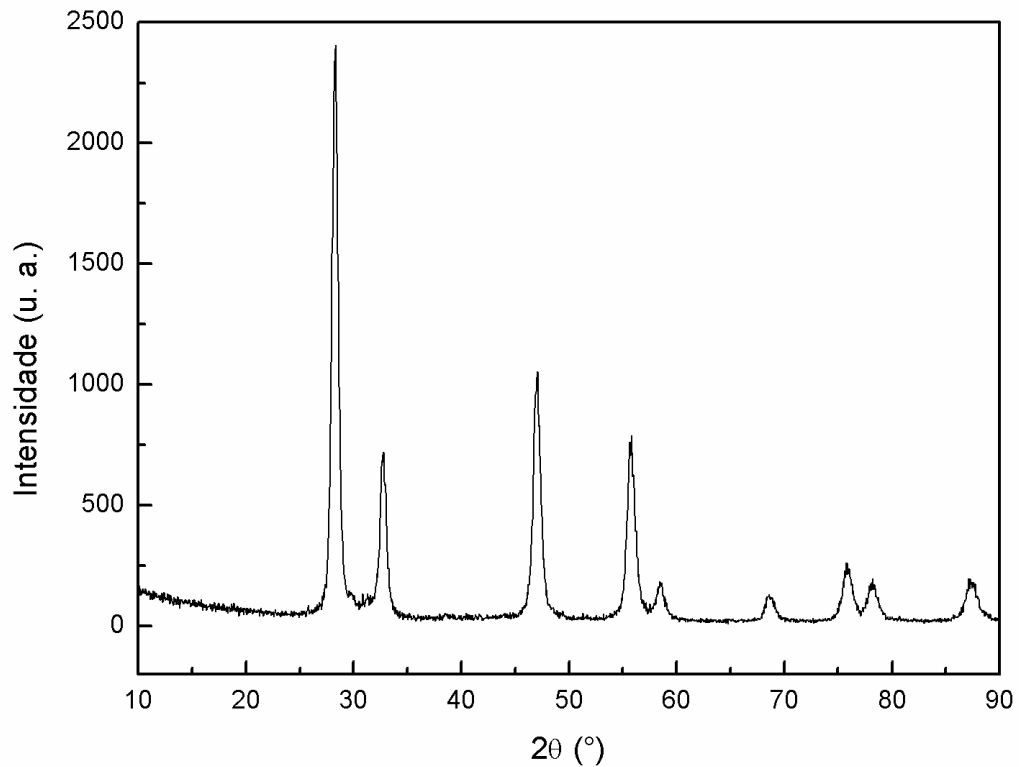


**Fonte:** Autora

O difratograma para o Cat2 (Figura 14), apresenta apenas a fase de CeO<sub>2</sub>, então foi optado pela análise de fluorescência de raio-X que evidenciou a presença de cério (75 %), potássio (25 %) utilizado durante a análise. Isso pode sugerir que houve uma substituição de átomos de cério por átomos de potássio na estrutura. No caso da substituição, o cristalito manteria a mesma estrutura inicial,

não sendo possível ser detectado por meio de DRX.

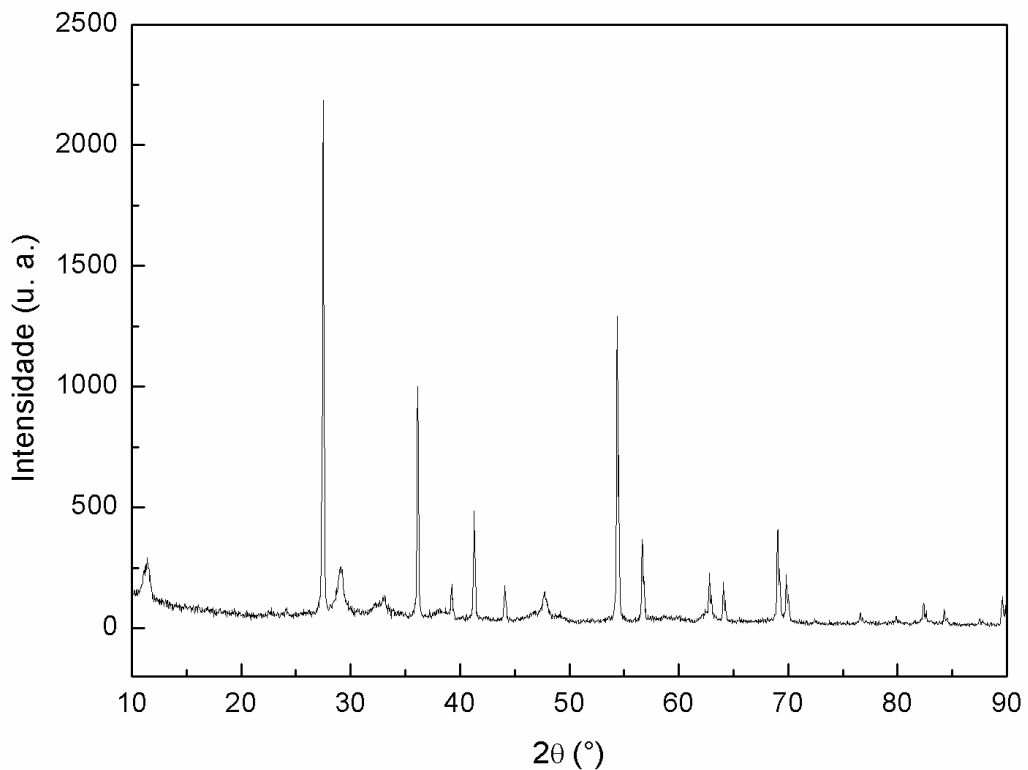
**Figura 14** – Difratoograma de raio-X do catalisador produzido com  $\text{CeO}_2/\text{KOH}$ .



**Fonte:** Autora

Para o catalisador Cat3 foi realizada a análise de FRX, no qual foi identificado titânio (84 %) e potássio (16 %). A Figura 15 apresenta o difratograma do catalisador Cat3, no qual é possível observar a presença de  $\text{TiO}_2$ , e alguns picos que podem sugerir a formação de titanatos, devido ao método utilizado durante a preparação dos catalisadores. A análise de DRX pode sugerir também que o potássio se encontra em uma fase amorfa da amostra.

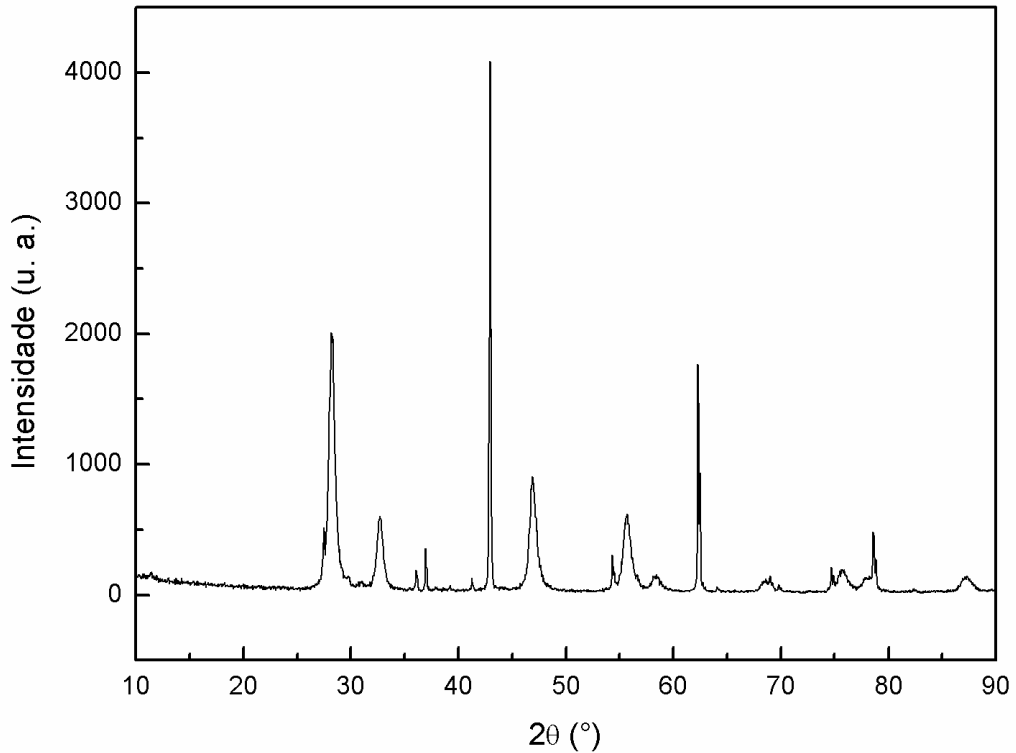
**Figura 15** – Difratoograma de raio-X do catalisador produzido com  $\text{TiO}_2/\text{KOH}$ .



**Fonte:** Autora

Também foi realizada a análise de DRX para a mistura ternária de catalisadores (Figura 16), após sua utilização em uma reação de transesterificação, para que fosse possível observar o perfil do material recuperado. A análise de difração de raio X indica a presença apenas dos óxidos  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ , não apresentando carbonato ou outros compostos remanescentes do material inicial.

As proporções encontradas para cada composto são apresentadas na Tabela 5. Pode-se observar que a maior parte da amostra é composta por  $\text{MgO}$ , enquanto que apenas uma pequena parte de  $\text{TiO}_2$  foi recuperada. A diferença na composição antes e após o uso do catalisador na reação pode indicar perdas principalmente de  $\text{TiO}_2$  durante as etapas de lavagem e decantação a que o material foi submetido.

**Figura 16** – Difratoograma de raio-X da mistura ternária de catalisadores recuperada

**Fonte:** Autora

**Tabela 5** – Porcentagens de cada composto identificado no catalisador recuperado.

Composto	Porcentagem na amostra (%)
MgO	64,7
CeO <sub>2</sub>	30,2
TiO <sub>2</sub>	5,1

**Fonte:** Autora

#### 4.4 RECUPERAÇÃO DOS CATALISADORES

Para o estudo do comportamento dos catalisadores recuperados, e da sua possibilidade de reutilização, inicialmente a mistura otimizada foi apenas calcinada em mufla, não ocorrendo a reação. Dessa maneira, foi realizado o mesmo tratamento inicial com KOH, e o catalisador recuperado foi utilizado na produção de um novo biodiesel.

Foi calculado o rendimento de reação para o biodiesel produzido a partir do catalisador recuperado, e também submetidos a ensaios de teor de éster e período de indução. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 6.

**Tabela 6** – Valores de rendimento de reação, teor de éster e período de indução para o biodiesel produzido com catalisador recuperado.

Teor de éster (%)	Rendimento de reação (%)	Período de Indução (h)
96,70	94,1	4,66

**Fonte:** Autora

Pode-se observar que o período de indução foi maior que o obtido durante a validação experimental do delineamento, o que pode ser atribuído ao fato de que, ao final do processo de recuperação, a porcentagem de catalisador produzido com óxido de titânio é menor que dos outros compostos, como pode-se observar pelo DRX.

Para o rendimento de reação, foi observado um pequeno decaimento em seu valor, o que novamente pode ser explicado pela perda do catalisador produzido com óxido de titânio, tendo em vista que sua superfície de resposta mostrou que este catalisador produz biodiesel com maiores rendimentos de reação.

O teor de éster foi quantificado por meio do NIR, e o valor obtido, apesar de menor do que os observados nos ensaios anteriores encontra-se acima de 96,5 %, valor mínimo estabelecido pela norma EN 14103.

## CONCLUSÃO

O delineamento de mistura se mostrou uma eficiente ferramenta na otimização da produção de biodiesel com óleo de soja, utilizando três diferentes catalisadores heterogêneos, para que se obtivessem melhores respostas quanto ao teor de éster, rendimento de reação e período de indução. A otimização multirresposta apresentou uma formulação de 16,67 % de Cat1, 50,00 % de Cat2 e 33,33% de Cat3, para que fosse possível produzir um biodiesel com teor de éster de 98,76 %, rendimento de reação de 94,8 % e 2,45 horas de período de indução. A validação experimental da otimização foi realizada, e por meio do test t de amostra simples foi possível observar que não existe diferença significativa entre os valores otimizados dos obtidos durante a validação. Os catalisadores recuperados após a reação de transesterificação se mostraram eficientes quando utilizados na produção de um novo biodiesel, se tratados novamente com KOH e calcinados. O biodiesel obtido a partir da mistura otimizada de catalisadores recuperados apresentou teor de éster igual a 96,70 %, rendimento de reação de 94,1 % e período de indução de 4,66 h.

## REFERÊNCIAS

- ANGILELLI, K. G. Aplicação de catalisadores inorgânicos homogêneos e heterogêneos na obtenção de biodiesel: influência na estabilidade oxidativa. **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual de Londrina, Brasil, 2016.
- ATKINS, P. W.; SHRIVER, D. F.; **Química Inorgânica**, 4th ed., Bookman: Porto Alegre England, 2008
- BORSATO, D.; GUEDES, C. L. B.; MOREIRA, I.; PINTO, J. P.; DIAS, G. H.; SPACINO, K. R. Otimização das condições de obtenção de biodiesel de óleo de soja utilizando o delineamento experimental de mistura. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 31, n. 1, p. 3-13, 2010.
- BORSATO, D.; MAIA, E. C. R.; DALL'ANTONIA, L. H.; CREMASCO, H.; PEREIRA, J. L. Cinética da oxidação de biodiesel de óleo de soja em mistura com TBHQ: determinação do tempo de estocagem. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 733–737, 2012.
- BRASIL. Lei nº 13.033/14, de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei no 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, DF, 25 set. 2014.
- BRITO, Y. C. FERREIRA, D. A. C.; FRAGOSO, D. M. A.; MENDES, P. R.; OLIVEIRA, C. M. J.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Simultaneous conversion of triacylglycerides and fatty acids into fatty acid methyl esters using organometallic tin (IV) compounds as catalysts. **Applied Catalysis A, General**, v. 443-444, p. 202–206, 2012.
- BUOSI, G. M.; SILVA, E. T.; SPACINO, K. R.; SILVA, L. R. C.; FERREIRA, B. A. D.; BORSATO, D. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil: Comparison between synthetic and natural antioxidants. **Fuel**, v. 181, p. 759-764, 2016.
- CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.
- CARVALHO, A. L.; SANTANA, S. M. F.; SILVA, C. S.; PEPE, I. M.; BEZERRA, M. A.; ARAGÃO L. M.; QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA L. S. G. Evaluation of the Oxidative Stability of Biodiesel Blends from Soybean, Tallow and Castor Bean using Experimental Mixture Design. *Journal of Brazilian Chemistry Society*, v. 24, n. 8, p. 1373-1379, 2013.
- CASALI, G. P.; MAZZO, T.; LONGO, E.; MUCCILLO, R. Síntese e propriedades fotoluminescentes do óxido de cério dopado com magnésio. **Cerâmica**, v. 60, p. 371-378, 2014.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel) **Química Nova**, v. 34, n. 3 p. 477-486, 2011.

COSTA, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p.531-537, 1999.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 1, p. 207-217, 2008.

DUNN, R. O. Cold-Flow Properties of Soybean Oil Fatty Acid Monoalkyl Ester Admixtures. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 8, p. 4082–4091, 2009.

ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO). **Energy**, v. 36, n. 5, p. 2693-2700, 2011.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION Automotive Fuels. Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for Diesel Engines. EN 14214: Requirements and Test Methods, 2003.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. Fat and Oil Derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). EN 14112: Determination of Oxidation Stability (Accelerated Oxidation Test), 2003.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. Fat and Oil Derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). EN 14103: Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) -Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents, 2003.

FARIAS, A. F. F.; MOURA, K. F.; SOUZA, J. K. D.; LIMA, R. O.; NASCIMENTO, J. D. S. S.; CUTRIM, A. A.; LONGO, E.; ARAUJO, A. S.; CARVALHO-FILHO, J. R.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO<sub>2</sub> supported on bentonite. **Fuel**, v. 160, p. 357-365, 2015.

FARMER, E. H. & SANDRALINGAN, D. The course of antioxidation reactions in polysoprenes and allied compounds. The structure and reactive tendencies of peroxides olefins. **J. Chem. Soc.**, p. 1121-139, 1942.

GALVAN, D. ORIVES, J. R.; COPPO, R. L.; SILVA, E. T.; ANGILELLI, K. G.; BORSATO, D. Determination of the Kinetics and Thermodynamics Parameters of Biodiesel Oxidation Reaction Obtained from an Optimized Mixture of Vegetable Oil and Animal Fat. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 6866–6871, 2013.

GHESTI, G. F. MACEDO, J. L.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 119–123, 2012.

GIESE, E. C.; DEKKER, R. F. H.; SCARMINIO, I. S.; BARBOSA, A. M.; SILVA, R. Comparison of  $\beta$ -1,3-glucanase production by *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05 and

Trichoderma harzianum Rifai and its optimization using a statistical mixture-design. **Biochemical Engineering Journal**, v. 53, p. 239-2443, 2011.

GOMES, J. F.; PUNA, J. F.; BORDADO, J. C.; CORREIA, M. J. N. Development of heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 95, n. 2, p. 273-279, 2008.

GUIMARÃES, I. M. G. Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel. **Tese de Mestrado**, Universidade do Porto, Brasil, 2011.

HAJJARI, M.; ARDJMAND, M.; TABATABAEI, M. Experimental investigation of the effect of cerium oxide nanoparticles as a combustion-improving additive on biodiesel oxidative stability: mechanism. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 4, p. 14352-14356, 2014.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis**, v. 363, n. 1-2, p. 1-10, 2009.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Inorganic Chemistry**, 3th ed., Pearson: England, 2008.

ILGEN, O.; AKIN, A. N. Transesterification of canola oil to biodiesel using MgO loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 4, p. 1786–1789, 2009.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3439-3443, 2008.

KNOTHE, G.F. Some Aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n.7, p. 669-677, 2007.

KOCÍK, J.; HÁJEK, M.; TROPPOVÁ, I. The factors influencing stability of Ca–Al mixed oxides as a possible catalyst for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 134, n. 2015, p. 297-302, 2015.

KUMAR, N. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. **Fuel**, v. 190, p. 328-350, 2016.

Lei nº 13.263/16, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 2016.

LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 2007, p. 1107-1111, 2007.

LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S.; PIAO, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**, v. 87, n. 2008, p. 216-221, 2008.

MADHUVILAKKU, R.; PIRAMAN, S. Biodiesel synthesis by TiO<sub>2</sub>-ZnO mixed oxide nanocatalyst catalyzed palm oil transesterification process. **Bioresource Technology**, v. 150, n. 2013, p. 55–59, 2013.

MELERO, J. A.; IGLESIAS, J.; MORALES, G. Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges. **Green Chemistry**, v. 11, n. 2009, p. 1285-1308, 2009.

ORIVES, J. R. GALVAN, D.; COPPO, R. L.; RODRIGUES, C. H. F.; ANGILELLI, K. G.; BORSATO, D. Multiresponse optimisation on biodiesel obtained through a ternary mixture of vegetable oil and animal fat: Simplex-centroid mixture design application. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 398–404, 2014.

PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5924–5950, 2012.

RAMOS, M. J.; FERNÁNDEZ, C. M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; PÉREZ, A. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 261-268, 2009.

REFAAT, A. A. Biodiesel production using solid metal oxide catalysts. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 8, n.1, p. 203-221, 2011.

SALINAS, D.; GUERRRERO, S.; ARAYA, P. Transesterification of canola oil on potassium-supported TiO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 2010, p. 773-777, 2010.

SAXENA, P.; JAWALE, S.; JOSHIPURA, M. H. A review on prediction of properties of biodiesel and blends of biodiesel. **Procedia Engineering**, v. 51, n. 2012, p. 395–402, 2013.

SILVA FILHO, J. B. Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (ogr) em reator químico de baixo custo. **Tese de Mestrado**, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil, 2010.

SPACINO, K. R.; SILVA, E. T.; ANGILELLI, K. G.; MOREIRA, I.; GALÃO, O. F.; BORSATO, D. Relative protection factor optimisation of natural antioxidants in biodiesel B100. **Industrial Crops and Products**, v. 80, p. 109-114, 2016.

XIE, W.; LI, H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 255, p. 1–9, 2006.

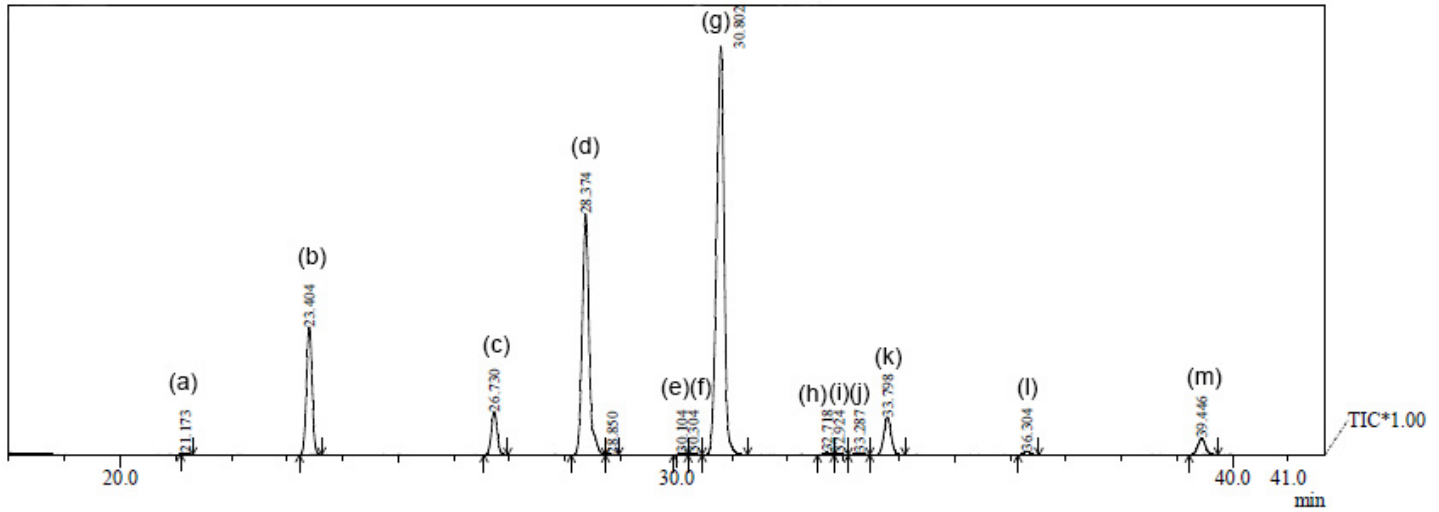
YAN, S.; DIMAGGIO, C.; MOHAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O.; SIMON, S. Y. Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. **Topics in Catalysis**, v.5, n. 3, p.721-736, 2010.

YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON, K. Y. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, p. 163-170, 2009.

**ANEXOS**

## ANEXO A

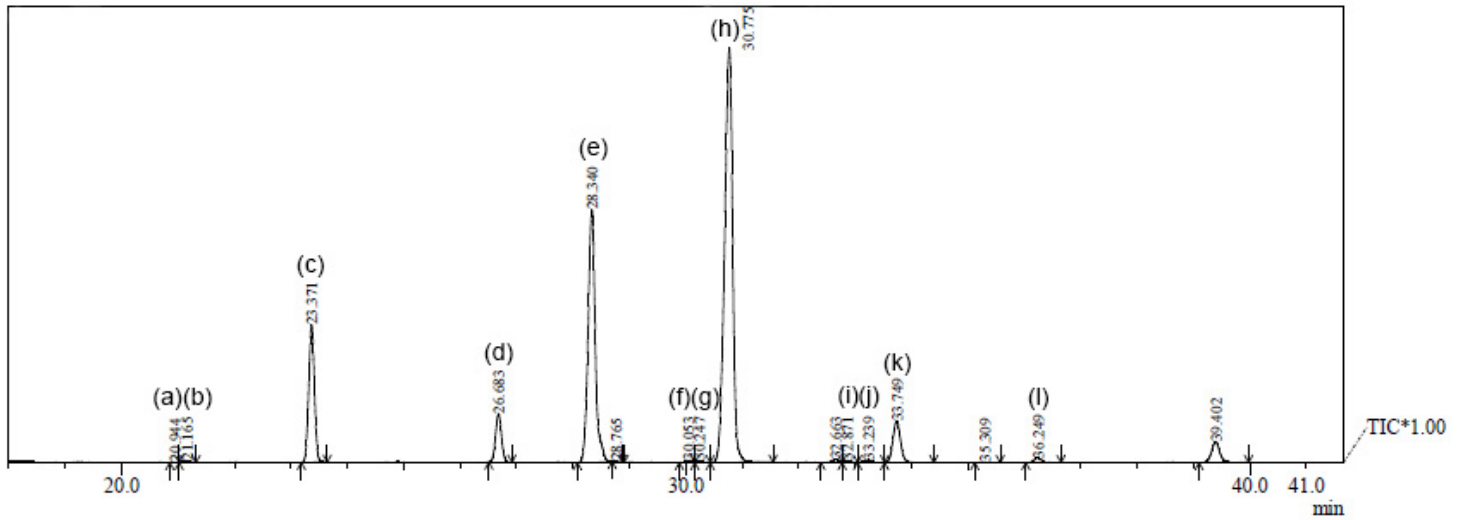
Cromatograma do biodiesel produzido com Cat1.



(a) 15,x; (b) 16,0; (c) 18,0; (d) 18,1; (e) 18,2 t1; (f) 18,2 t2; (g) 18,2; (h) 18,3 t1; (i) 18,3 t2; (j) 18,3 t3; (k) 18,3; (l) 22,0; (m) padrão interno.

**ANEXO B**

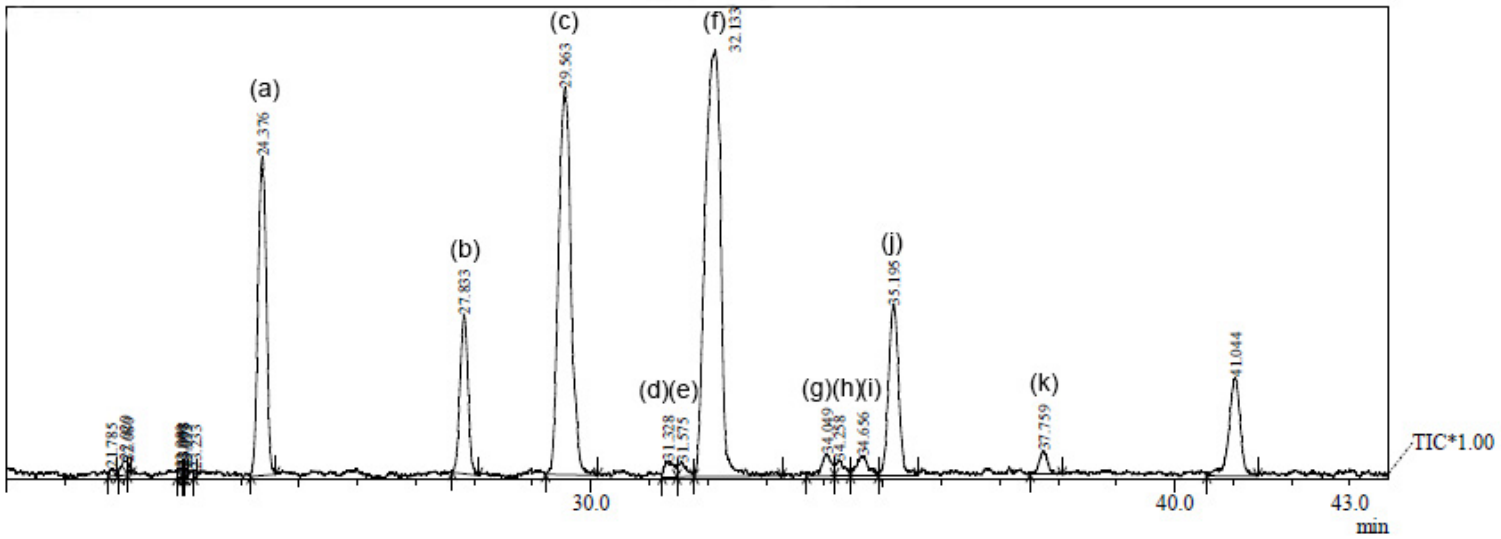
Cromatograma do biodiesel produzido com Cat2.



(a) 14,1; (b) 15,x; (c) 16,0; (d) 18,0; (e) 18,1; (f) 18,2 t1; (g) 18,2 t2; (h) 18,2; (i) 18,3 t1; (j) 18,3 t2; (k) 18,3; (l) 22,0.

**ANEXO C**

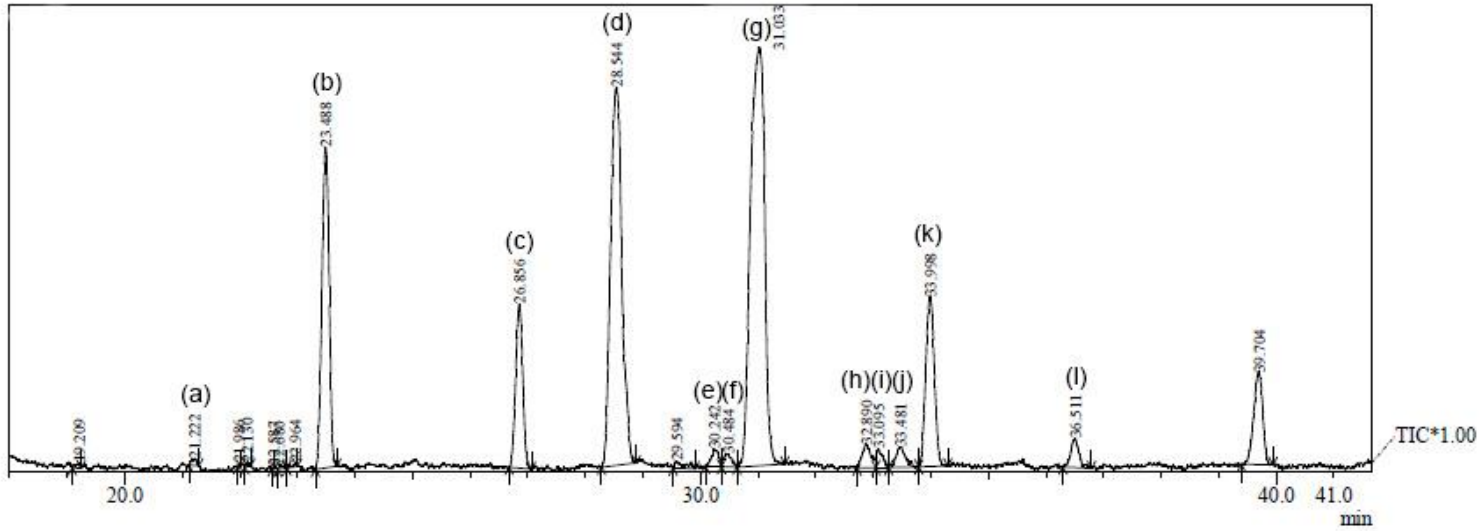
Cromatograma do biodiesel produzido com Cat3.



(a) 16,0; (b) 18,0; (c) 18,1; (d) 18,2 t1; (e) 18,2 t2; (f) 18,2; (g) 18,3 t1; (h) 18,3 t2; (i) 18,3 t3; (j) 18,3; (k) 22,0.

**ANEXO D**

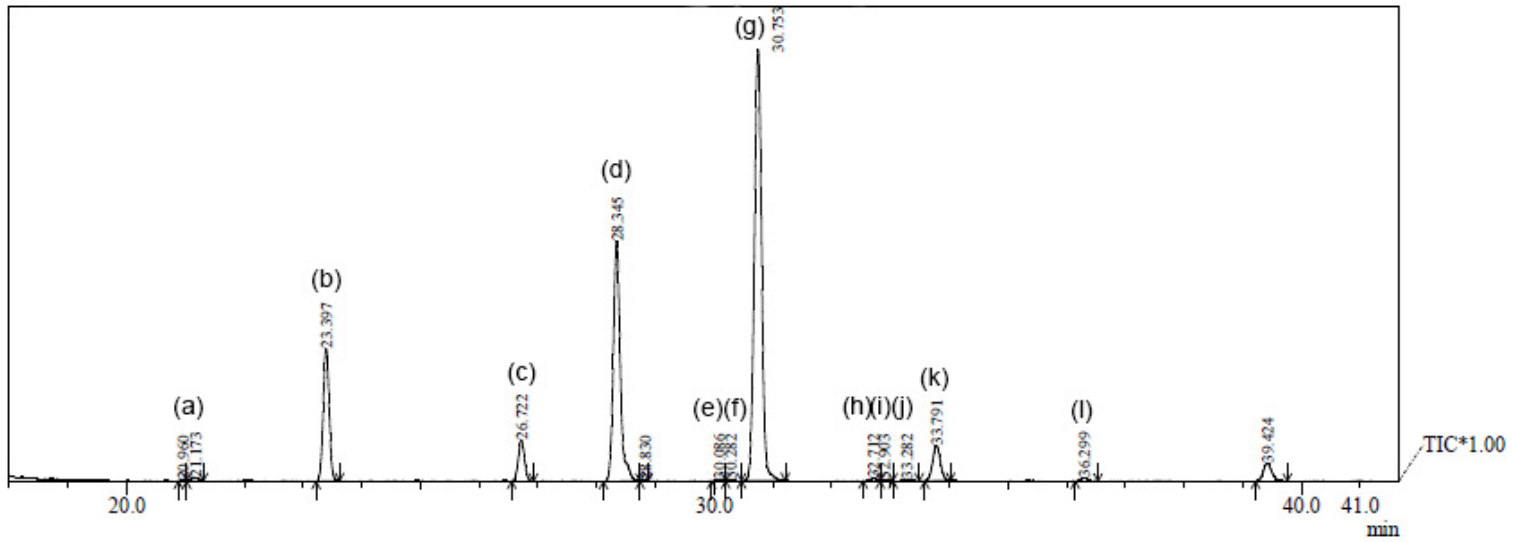
Cromatograma do biodiesel produzido com Cat1 e Cat2.



(a) 14,0; (b) 16,0; (c) 18,0; (d) 18,1; (e) 18,2 t1; (f) 18,2 t2; (g) 18,2; (h) 18,3 t1; (i) 18,3 t2; (j) 18,3 t3; (k) 18,3; (l) 22,0.

**ANEXO E**

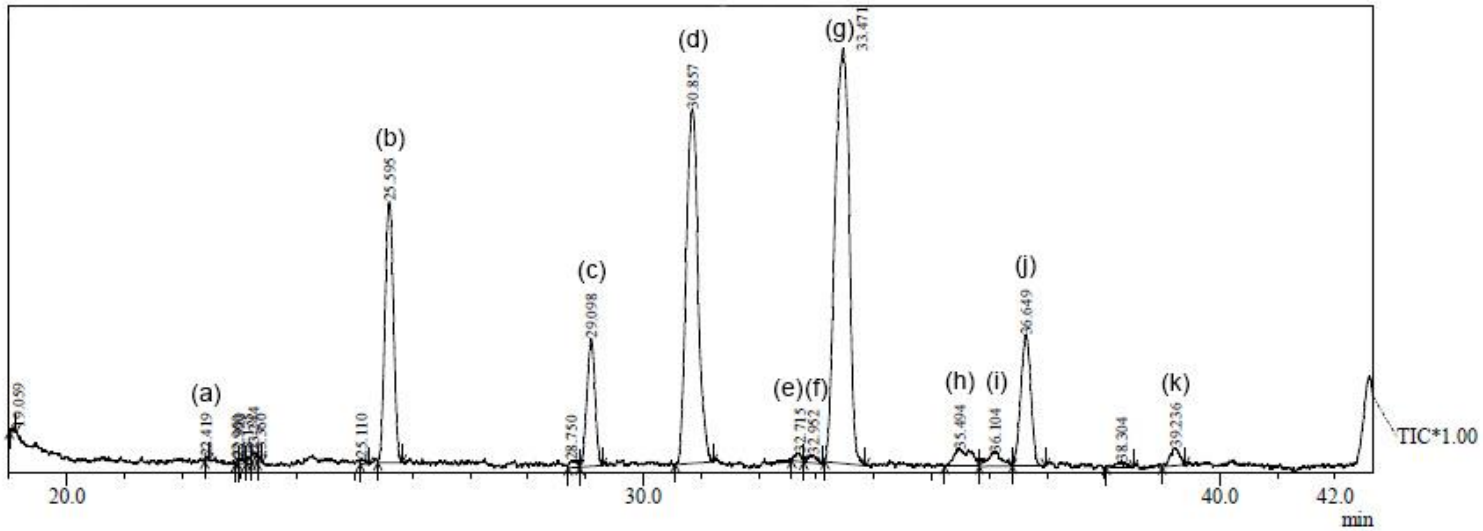
Cromatograma do biodiesel produzido com Cat1 e Cat3.



(a) 14,1; (b) 16,0; (c) 18,0; (d) 18,1; (e) 18,2 t1; (f) 18,2 t2; (g) 18,2; (h) 18,3 t1; (i) 18,3 t2; (j) 18,3 t3; (k) 18,3; (l) 22,0.

**ANEXO F**

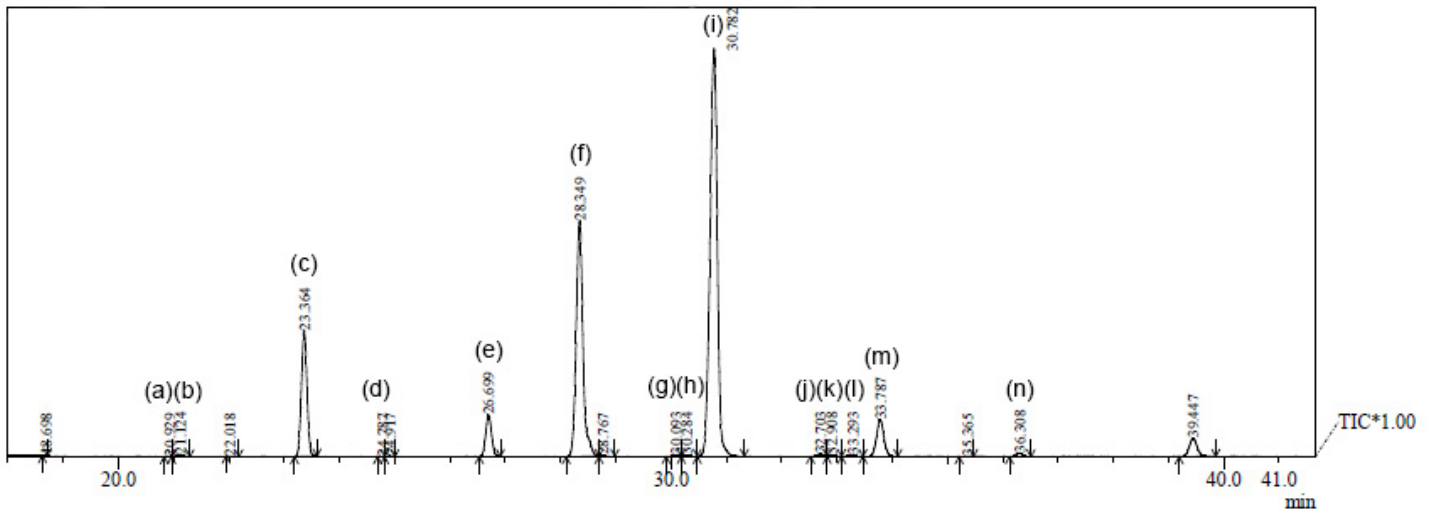
Cromatograma do biodiesel produzido com Cat2 e Cat3.



(a) 14,0; (b) 16,0; (c) 18,0; (d) 18,1; (e) 18,2 t1; (f) 18,2 t2; (g) 18,2; (h) 18,3 t1; (i) 18,3 t2; (j) 18,3; (k) 22,0.

## ANEXO G

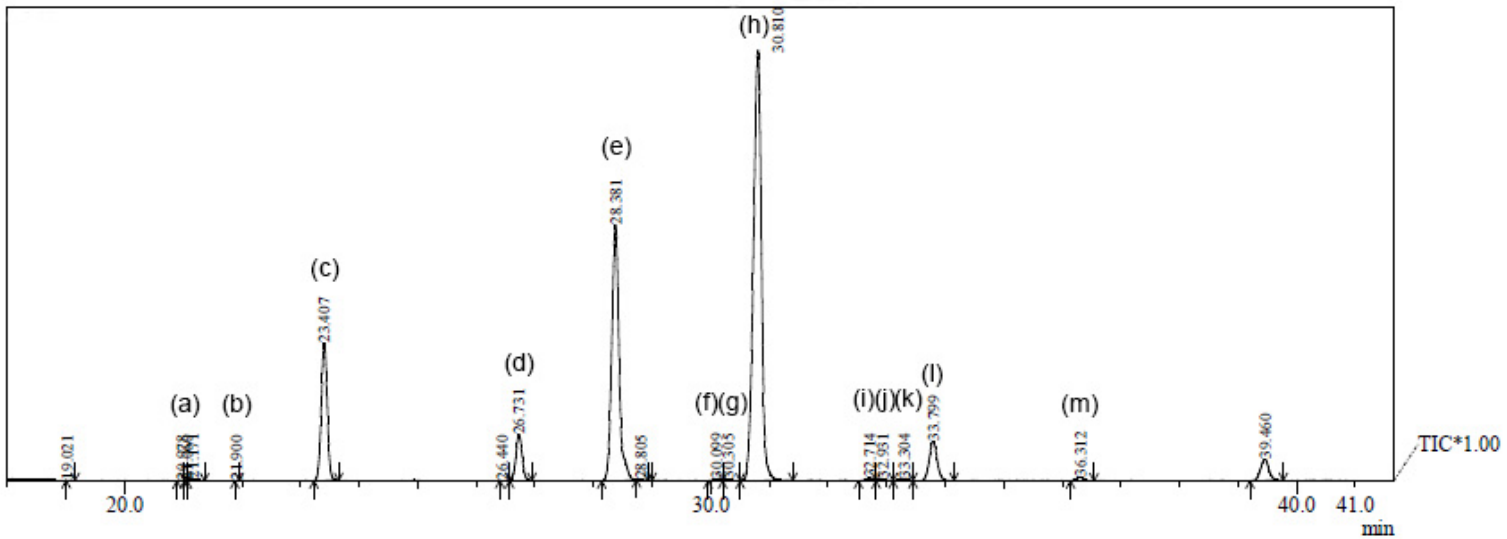
Cromatograma do biodiesel produzido com mistura ternária 1.



(a) 14,1; (b) 15,x; (c) 16,0; (d) 17,1; (e) 18,0; (f) 18,1; (g) 18,2 t1; (h) 18,2 t2; (i) 18,2;  
 (j) 18,3 t1; (k) 18,3 t2; (l) 18,3 t3; (m) 18,3; (n) 22,0.

## ANEXO H

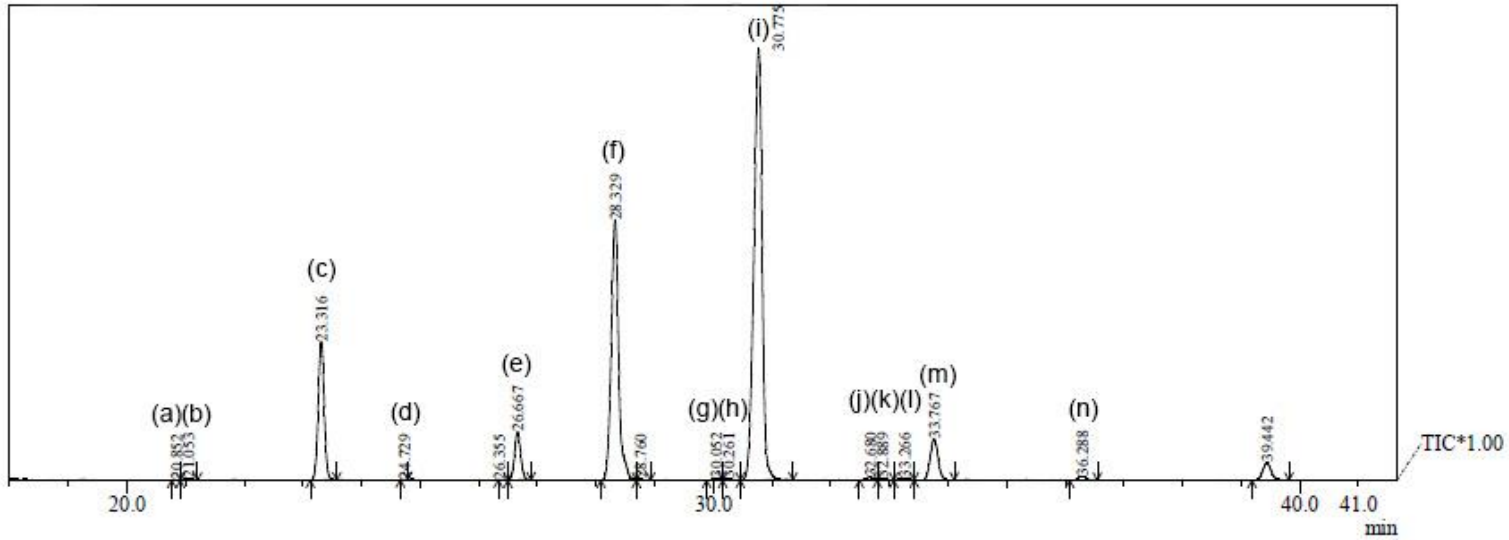
Cromatograma do biodiesel produzido com mistura ternária 2.



(a) 14,1; (b) 15,x; (c) 16,0; (d) 18,0; (e) 18,1; (f) 18,2 t1; (g) 18,2 t2; (h) 18,2; (i) 18,3 t1; (j) 18,3 t2; (k) 18,3 t3; (l) 18,3; (m) 22,0.

## ANEXO I

Cromatograma do biodiesel produzido com mistura ternária 3.



(a) 14,1; (b) 15,x; (c) 16,0; (d) 17,1; (e) 18,0; (f) 18,1; (g) 18,2 t1; (h) 18,2 t2; (i) 18,2;  
 (j) 18,3 t1; (k) 18,3 t2; (l) 18,3 t3; (m) 18,3; (n) 22,0.