

CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

FÁBIO BENNATON BASSETTI

**SÍNTESE DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓXIDO DE ESTRÔNCIO SUPORTADO  
EM ALUMINA CELULAR COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO**

São Bernardo do Campo

2012

FÁBIO BENNATON BASSETTI

**SÍNTESE DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓXIDO DE ESTRÔNCIO SUPORTADO  
EM ALUMINA CELULAR COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO**

Dissertação apresentada ao Centro  
Universitário da FEI, para obtenção do título  
de Mestre em Engenharia Mecânica, orientado  
pelo Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega.

São Bernardo do Campo

2012

Bassetti, Fábio Bennaton

Síntese de biodiesel utilizando óxido de estrôncio suportado em alumina celular como catalisador heterogêneo / Fábio Bennaton Bassetti. São Bernardo do Campo, 2012.

79 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário da FEI.

Orientador: Prof. Fernando dos Santos Ortega

1. Óxido de Estrôncio. 2. Transesterificação. 3. Catálise Heterogênea. 4. Biodiesel. I. Ortega, Fernando dos Santos, orient. II. Título.

CDU 662.6



Centro Universitário da **FEI**

# APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA JULGADORA

PGM-10

## Programa de Mestrado de Engenharia Mecânica

Aluno: Fábio Bennaton Bassetti

Matrícula: 209127-0

Título do Trabalho: **Síntese de biodiesel utilizando óxido de estrôncio suportado em alumina celular como catalisador heterogêneo.**

Área de Concentração: Sistemas da Mobilidade

Orientador: Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega

Data da realização da defesa: 02 / Julho / 2012

**ORIGINAL ASSINADA**

A Banca Julgadora abaixo-assinada atribuiu ao aluno o seguinte:

APROVADO

REPROVADO

São Bernardo do Campo, 02 / julho / 2012.

### MEMBROS DA BANCA JULGADORA

Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega

Ass.: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Gilberto José Pereira

Ass.: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Liu Yao Cho

Ass.: \_\_\_\_\_

### **VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO**

**ENDOSSO DO ORIENTADOR APÓS A INCLUSÃO DAS  
RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA**

\_\_\_\_\_

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha esposa Déborah Burgui de Araújo Bassetti e minha família, por me apoiarem sempre;

Ao Centro Universitário da FEI, que me permitiu realizar este sonho;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega, pela direção, motivação e por toda paciência durante a realização deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres e ao Prof. Dr. Gilberto José Pereira, pelo suporte constante durante o desenvolvimento;

À Prof<sup>a</sup> Dra. Andreia de Araújo Morandim-Giannetti e à Prof<sup>a</sup> Dra. Maristhela Passoni Araújo Marin, que orientaram e auxiliaram durante a realização dos processos de transesterificação;

Ao Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury, Coordenador do Programa de Mestrado, que foi o principal incentivador ao meu ingresso no programa de mestrado e ao Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco, pelas orientações e recomendações durante o início deste programa;

Aos Professores: Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury, Prof. Dr. Maurício Silva Ferreira, Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres, Prof. Dr. Paulo Eduardo B. de Mello, Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega, pelas excelentes aulas, incentivo e orientações durante todo o curso;

Aos colegas da Cummins Turbo Technologies que me incentivaram e auxiliaram tecnicamente durante a construção do protótipo de reator;

Aos técnicos e funcionários do Centro de Laboratórios de Química do Centro Universitário da FEI, sempre com muita paciência, prontos a ajudar;

Aos técnicos e funcionários do Centro de Laboratórios Mecânicos do Centro Universitário da FEI, pelo suporte na construção do protótipo de reator.

## RESUMO

Um dos métodos mais comuns para a produção de biodiesel é através da transesterificação de óleos na presença de metanol e catalisador. Os catalisadores podem ser homogêneos ou heterogêneos, sendo que os últimos consomem menos energia, são reaproveitáveis, portanto ambientalmente mais atraentes. Este estudo consiste no desenvolvimento de um sistema para promover a síntese de biodiesel por catálise heterogênea, utilizando óxido de estrôncio suportado em alumina celular. Foi feito um estudo sobre a transesterificação heterogênea utilizando o óxido de estrôncio como catalisador: dados experimentais foram colhidos, variando-se a temperatura reacional e a concentração de catalisador. Os resultados obtidos por cromatografia gasosa mostraram que o óxido de estrôncio é um potencial catalisador, atingindo-se até 58% de conversão. Foram produzidos suportes de alumina celular por espumação direta, os quais foram recobertos com um filme fino de óxido de estrôncio. Dois métodos foram testados para a obtenção do filme fino: impregnação com solução aquosa de nitrato de estrôncio e utilizando-se o método Pechini. Análises microestruturais revelaram a primeira rota como mais atraente. Por fim, um protótipo de reator de fluxo pistonado foi construído utilizando-se a alumina celular recoberta com óxido de estrôncio como catalisador heterogêneo. Os resultados mostram que o uso de rota heterogênea é possível, utilizando-se um reator de fluxo pistonado com óxido de estrôncio suportado em uma cerâmica celular como catalisador. Conversões de até 90% foram observadas, propondo então uma nova abordagem para a síntese deste biocombustível.

Palavras-chave: Óxido de Estrôncio; Transesterificação; Catálise Heterogênea; Biodiesel.

## ABSTRACT

One of the most common methods for biodiesel production is through transesterification of vegetable oils in the presence of methanol and a catalyst. The catalyst can be homogeneous or heterogeneous, but the latter require less energy and can be reused, therefore becoming environmentally attractive. This research consists of the development of a system to promote biodiesel synthesis through heterogeneous catalysis, using cellular alumina coated with strontium oxide. The heterogeneous transesterification using strontium oxide as a catalyst was studied: experimental data were gathered by varying the reaction temperature and the catalyst concentration. Results obtained by gas chromatography show that strontium oxide is a potential catalyst, with up to 58% of conversion. Cellular alumina supports produced by the direct foaming technique were coated with a thin film of strontium oxide. Two methods to obtain the strontium oxide thin film were tested: dip coating by aqueous solution of strontium nitrate and using the Pechini method. Microstructural analysis revealed that the former route is the most promising. Finally, a prototype plug flow reactor was built by using the cellular alumina coated with strontium oxide as heterogeneous catalyst. Results show that the use of heterogeneous route is possible with the plug flow reactor with strontium oxide coated cellular alumina. It was observed up to 90% of conversion, therefore offering a new approach for the synthesis of this biofuel.

Keywords: Strontium Oxide; Transesterification; Heterogeneous Catalysis; Biodiesel.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Biodiesel: Evolução da produção e capacidade produtiva Fonte: 52° Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, MME, Maio de 2012. ....	13
Figura 2 - Países com os quais o Brasil tem acordo na área de biodiesel Fonte: 37° Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, MME, Janeiro de 2011. ....	14
Figura 3 - Biodiesel: matérias primas Fonte: 35° Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, MME, Dezembro de 2010. ....	15
Figura 4 - Reação de transesterificação. R representa uma mistura de várias cadeias de ácidos graxos. O álcool empregado para a produção de biodiesel é geralmente o metanol. ....	17
Figura 5: Gráfico qualitativo de conversão em uma reação progressiva de transesterificação. São indicadas as concentrações relativas do óleo vegetal (triacilgliceróis), di- e monoacilgliceróis intermediários, bem como os ésteres metílicos produzidos. ....	22
Figura 6 - Quadro com propriedades típicas de espumas cerâmicas. Fonte: Autor “adaptado de” Colombo, 2002, p.1915. ....	26
Figura 7 - Influência da porosidade nas propriedades físicas de cerâmicas porosas. ....	27
Figura 8 - Quadro com aplicações de espumas cerâmicas. Fonte: Autor “adaptado de” Colombo, 2002, p.1917. ....	27
Figura 9 - Possíveis rotas de produção de cerâmicas macroporosas: a) réplica; b) template de sacrifício e c) espumação direta. ....	30
Figura 10 - Microestruturas de cerâmicas macroporosas produzidas pela técnica de réplica. (a) Estrutura de células abertas de Alumina, obtida de uma esponja de poliuretano; (b) Cerâmica celular produzida de esponja de poliuretano, ilustrando falha típica pela pirólise da fase orgânica; (c) Secção transversal de cerâmica porosa de SiC altamente orientada, por infiltração em template de madeira; (d) Hidroxiapatita macroporosa obtida de um coral. ....	32
Figura 11 - Microestrutura de cerâmicas macroporosas produzidas pela técnica de template de sacrifício. (a) Espuma de TiO <sub>2</sub> exibindo estrutura porosa produzida por emulsão; (b) Estrutura macroporosas de SiO <sub>2</sub> obtidas de esferas de poliestireno; (c) Estrutura de SiO <sub>2</sub> do tipo colmeia, altamente orientada, obtidas por resfriamento rápido de gel de sílica; (d) Alumina macroporosa exibindo estrutura similar aos dendrímeros, através de canfeno. ....	33

Figura 12 - Estrutura celular típica de cerâmica macroporosa. ....	34
Figura 13 - Esquema do aerador projetado para produzir espuma a partir de suspensões cerâmicas (dimensões em mm). Um rotâmetro controla a vazão de gás (N <sub>2</sub> ) que é borbulhado no fundo do vaso cilíndrico através de 6 orifícios com diâmetro de 0,8 mm dispostos em círculo. Dois rotores acoplados a um eixo promovem a divisão das bolhas e homogeneização da suspensão, sendo controlado por um motor com velocidade variável entre 50 e 2750 rpm, monitorada por um tacômetro acoplado ao eixo. Aletas nas laterais do vaso minimizam a formação de vórtex, evitando o derramamento de líquido. ....	37
Figura 14 - Fluxograma do processo gelcasting. Fonte: Autor “adaptado de” Young, 1991, p. 612. ....	39
Figura 15 - Equipamento típico para avaliação de parâmetros de permeabilidade a gases.....	43
Figura 16 - Coeficientes de permeabilidade por densidade relativa.....	44
Figura 17 - Esquema do processo dip coating. Fonte: Autor “adaptado de” Carter e Norton, 2007. ....	45
Figura 18 - Esquema de montagem do reator Fonte: Autor. ....	47
Figura 19 - Montagem do reator perfeitamente agitado (RPA) Fonte: Autor. ....	47
Figura 20 - Equipamentos dentro da "glovebox" para a preparação de espumas cerâmicas. Fonte: Autor.....	50
Figura 21 - Curva de temperatura utilizada durante sinterização de amostras cerâmicas. Fonte: Autor.....	51
Figura 22 - Curva de temperatura utilizada durante calcinação de amostras cerâmicas. Fonte: Autor.....	52
Figura 23 - Esquema de equipamento utilizado para determinação dos coeficientes de permeabilidade utilizando fluidos gasosos. ....	54
Figura 23 - Detalhes do reator protótipo durante seu processo de montagem. a) tubo de alumínio utilizado como corpo; b) tampas com <i>nipples</i> já instalados; c) buchas de teflon, servindo como imobilizador da cerâmica celular; d) montagem parcial, com a cerâmica celular já instalada no interior do reator; e) montagem final, com tampas já instaladas.....	55
Figura 25 - Sistema completo do reator protótipo montado antes do início do experimento. Fonte: Autor.....	56

Figura 26 - Resultados experimentais vs modelo (3a ordem) Fonte: Autor.....	58
Figura 27 - Superfície de resposta para modelo de terceira ordem obtido, mostrando a taxa de conversão (Y) em função da temperatura e concentração de SrO. Fonte: Autor. ....	59
Figura 27 - Corpos de alumina gelificada antes do processo de secagem. Fonte: Autor. ....	60
Figura 29 - Calcinação de solução de nitrato de estrôncio puro em cerâmica celular: a) 20% em peso de nitrato de estrôncio apresentou poros fechados; b) 10% em peso com poros fechados e camada trincada devido à grande espessura depositada; c) 5% em peso, com fechamento parcial, sem observação de trincas; d) 5% em peso, estrutura alveolar formada provavelmente apresentará alta área superficial; e) Detalhe de um poro parcialmente fechado, ampliação da foto c; f) ampliação da foto e. Fonte: Autor .....	63
Figura 30 - DSC até 1500°C, com taxa de 5°C/min, para resina do método Pechini. Fonte: Autor.....	64
Figura 31 - Imagens de MEV para amostras recobertas, utilizando soluções aquosas. 1) Nitrato de estrôncio 5% em peso; 2) Nitrato de estrôncio 1% em peso; 3) Pechini 22,98% em peso; 4) Pechini 4,6% em peso. Fonte: Autor. ....	66
Figura 32 – Resultados de variação da massa das amostras para cada grupo de controle. Fonte: Autor.....	68
Figura 33 - Porosidade inicial e final das amostras do grupo de controle. Fonte: Autor. ....	68
Figura 34 - Constantes de permeabilidade para cada uma das amostras. Fonte: Autor. ....	69
Figura 35 - Constantes de permeabilidade observadas, em comparação com literatura de referência. Fonte: Autor “adaptado de” Innocentini, Sepulveda e Ortega, 2005. ....	69
Figura 36 - Percentual de conversão obtido nas diferentes condições de tempo. Fonte: Autor. ....	70
Figura 37 - Diagrama de fase do sistema SrO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Fonte: Vishista e Gnanam, 2009, p. 78. ....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições de cada um dos testes realizados para transesterificação. ....	48
Tabela 2 - Compostos-padrão identificados em ensaios de cromatografia gasosa.....	57
Tabela 3 - Percentual de conversão obtido nas diferentes condições de síntese. ....	57
Tabela 4 - Análise estatística para modelo com termos cúbicos .....	58
Tabela 5 - Massa resultante de SrO após calcinação.....	65
Tabela 6 - Resultado de análise EDS para amostras recobertas com soluções aquosas de nitrato de estrôncio (5% e 1% em peso) e Pechini (22,98% e 4,6% em peso).....	67
Tabela 7 - Compostos-padrão identificados em ensaios de cromatografia gasosa.....	70

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
1.1	Objetivos .....	16
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>17</b>
2.1	Biodiesel .....	17
2.1.1	Histórico.....	18
2.1.2	Produção por transesterificação .....	20
2.2	Cerâmicas macroporosas .....	24
2.2.1	Rotas de produção .....	28
2.2.2	Produção por espumação direta .....	34
2.3	Síntese de pós pelo método dos precursores poliméricos .....	39
2.4	Formação de óxido de estrôncio a partir de nitrato de estrôncio.....	40
2.5	Permeabilidade.....	41
2.6	Filmes espessos e recobrimento (Dip Coating).....	44
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>46</b>
3.1	Avaliação da efetividade do óxido de estrôncio na transesterificação de biodiesel.....	46
3.2	Produção de cerâmicas macroporosas por espumação direta seguida de gelificação .....	49
3.3	Formação de um filme de óxido de estrôncio sobre o suporte cerâmico .	51
3.4	Avaliação da permeabilidade das cerâmicas macroporosas.....	53
3.5	Projeto e construção do reator protótipo .....	54
<b>4</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>57</b>
4.1	Avaliação da efetividade do óxido de estrôncio na transesterificação de biodiesel.....	57
4.2	Produção de cerâmicas macroporosas por espumação direta seguida de gelificação .....	60

<b>4.3</b>	<b>Formação de um filme de óxido de estrôncio sobre o suporte cerâmico .</b>	<b>61</b>
<b>4.4</b>	<b>Avaliação da permeabilidade das cerâmicas macroporosas.....</b>	<b>67</b>
<b>4.5</b>	<b>Projeto e construção do reator protótipo .....</b>	<b>70</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>73</b>
<b>6</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>75</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Segundo Studart et al. (2006), nos últimos anos, houve um grande aumento no número de aplicações para cerâmicas celulares em processos tecnológicos. Parte destas aplicações pode ser encontrada nos veículos comerciais e de passeio, pois os sistemas de pós-tratamento tornaram-se praticamente obrigatórios, devido às normas ambientais de emissões de poluentes que estão cada vez mais severas, conforme explica Barg et al. (2008). Nestes produtos, Sousa et al. (2008) mencionam que o processo de fabricação das peças cerâmicas influenciará fortemente em suas propriedades de permeabilidade, área superficial, condução de calor, etc.

Também movido pelas normas ambientais, principalmente em um país em desenvolvimento como o Brasil, o biodiesel é um assunto de muita importância. Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME), através de seu 37º boletim mensal dos combustíveis renováveis redigido no mês de Janeiro de 2011, a tendência do uso de biocombustíveis é crescer de 63,8 bilhões de litros/ano (atuais) para 255,3 bilhões de litros/ano até 2035.

No último levantamento do MME, levando-se em conta somente o valor da produção de biodiesel dos últimos anos no Brasil, verifica-se que esta predição tem fundamento: em 7 anos, a produção acumulada anual cresceu 40 vezes, conforme mostra a Figura 1.

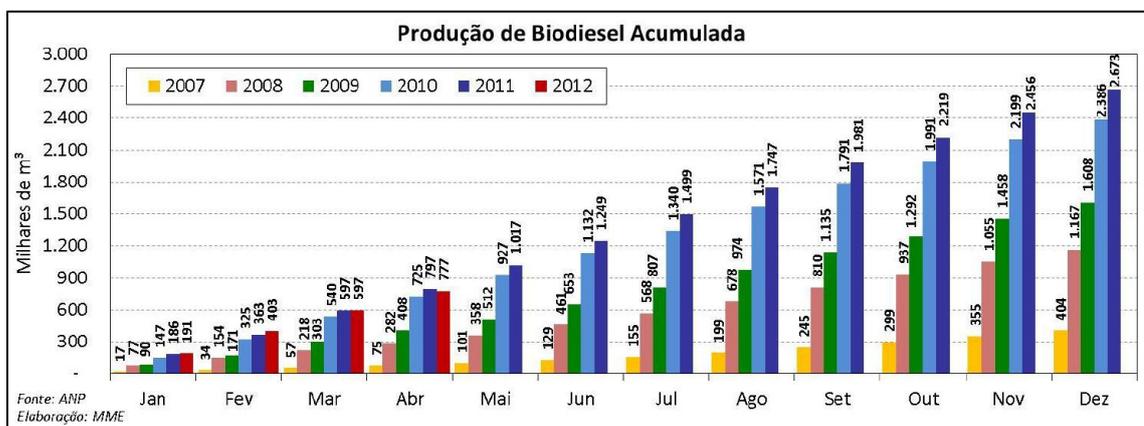


Figura 1 - Biodiesel: Evolução da produção e capacidade produtiva  
Fonte: 52º Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, MME, Maio de 2012.

Nos últimos anos o Governo Brasileiro tem mostrado grande interesse em promover a produção e uso de biocombustíveis no mundo. Para tanto, o País vem realizando uma série de acordos de cooperação internacional incentivando o intercâmbio de informações, cooperação tecnológica e possibilitando a criação de padrões e normas técnicas internacionais. Em estudo realizado pelo Departamento de Combustíveis Renováveis, levantou-se que o país possui acordos na área de biocombustíveis com um total de 77 países, os quais representam mais de

um terço das nações do mundo, tais como China, Índia, Estados Unidos, diversos países da Europa e da África, conforme visto na Figura 2.

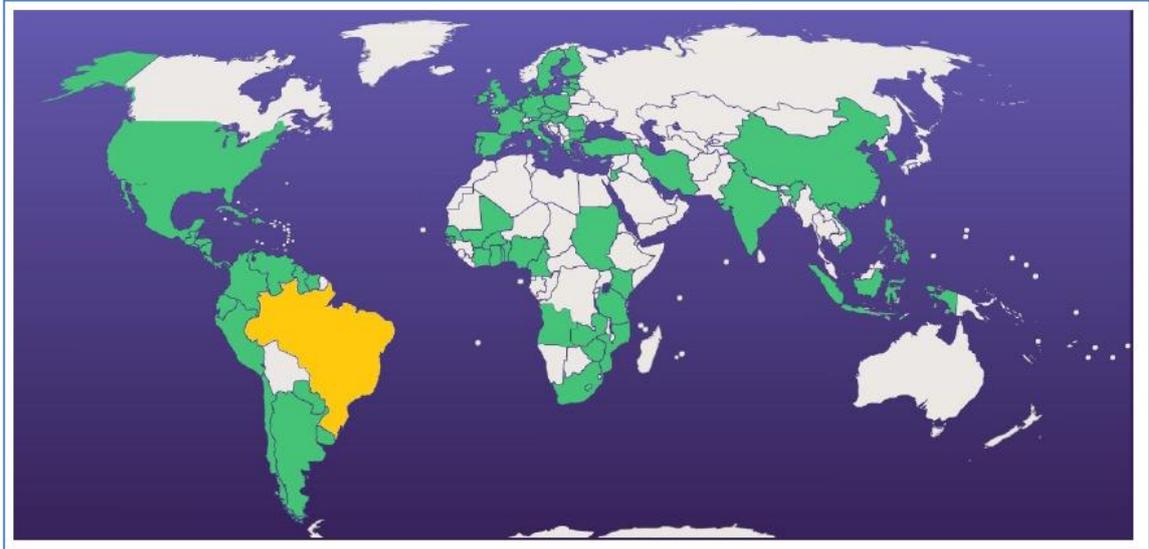


Figura 2 - Países com os quais o Brasil tem acordo na área de biodiesel  
Fonte: 37º Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, MME, Janeiro de 2011.

Atualmente o método de produção do biodiesel no Brasil é muito variado. Conforme explica Alves (2010), mesmo uma usina que possua um bom controle do seu processo e dos impactos ambientais, gasta aproximadamente 1 litro de água limpa para produzir 10 litros de biodiesel, utilizando catálise homogênea (informação verbal)<sup>1</sup>. Algumas usinas-piloto, por exemplo, beneficiam o combustível sem controle do impacto ambiental em seus processos, causando danos ao meio ambiente que não são compensados pela diminuição das emissões de gases de escape em veículos.

---

<sup>1</sup> Informação verbal concedida por Artur Augusto Alves em Junho de 2010 em entrevista.

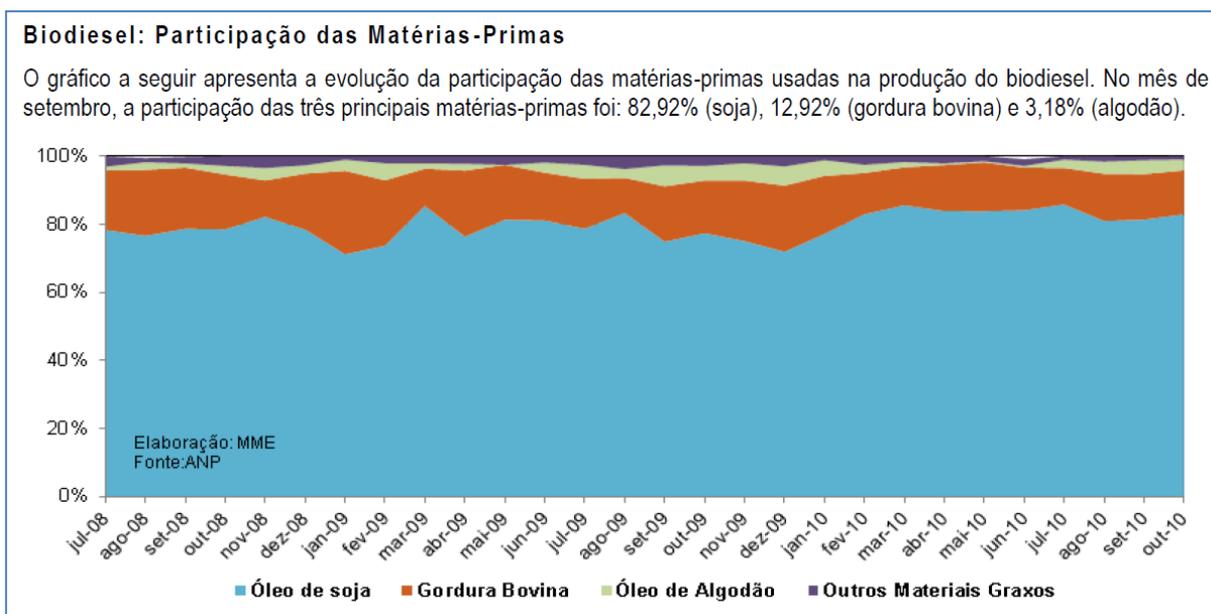


Figura 3 - Biodiesel: matérias primas  
Fonte: 35º Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, MME, Dezembro de 2010.

Este estudo visa projetar um reator de cerâmica celular, para a produção de biodiesel, porém, com foco na produção sustentável, sem a utilização de água para a separação do catalisador. Para tal, foi levado em conta o trabalho de Liu et al. (2007), que descreve o uso de óxido de estrôncio (SrO) como um catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel a partir de metanol e óleo de soja. No referido trabalho, foi demonstrado que o óxido de estrôncio apresenta excelente atividade catalítica e grande estabilidade dada sua alta alcalinidade, longo tempo de vida útil e por ser insolúvel em metanol. Na reação de transesterificação do metanol e óleo de soja, a conversão atingiu taxas em torno de 95% quando utilizado tempo reacional de 30 minutos, o que demonstra resultado melhor do que valores encontrados quando se utiliza catalisadores homogêneos neste processo. O autor recomendou ainda que a proporção molar de metanol para óleo deve ser de 12:1, o óxido de estrôncio deve ser adicionado em 4% em peso e a temperatura deve ficar em torno dos 65°C.

Apesar destes resultados, nota-se que raros artigos exploram o uso do óxido de estrôncio na síntese de biodiesel, o que justifica o estudo deste material como catalisador heterogêneo. As principais referências são de Kim et al. (2004), Zabeti et al. (2009), Helwani et al. (2009) e Mello et al. (2010).

O método para aderir o óxido de estrôncio na área superficial do suporte cerâmico celular, bem como a comprovação dos resultados de transesterificação mencionados por Liu et al. (2007), serão assuntos abordados neste estudo. Também é previsto a construção de um

reator protótipo, com a realização de conversão de biodiesel. Para tal, foram realizadas diversas técnicas de análise tais como a análise em calorimetria diferencial exploratória (DSC), microscópio eletrônico de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS), análise de área superficial BET e permeabilidade das amostras porosas, permitindo verificar a formação compostos contendo estrôncio na superfície da cerâmica macroporosa, bem como os seus efeitos na porosidade e permeabilidade.

## 1.1 Objetivos

- a) Avaliar a efetividade do SrO de alta pureza como catalisador heterogêneo capaz de promover a síntese de biodiesel pela transesterificação do óleo de soja com álcool metílico;
- b) Produzir suportes de alumina macroporosas através do método de espumação direta seguida de gelificação;
- c) Sintetizar óxido de estrôncio (SrO), ou óxidos de alumínio e estrôncio, na superfície das amostras produzidas no item “b” através da solubilização em meio aquoso de uma resina produzida pelo método dos precursores poliméricos e de nitrato de estrôncio ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ );
- d) Caracterizar as amostras produzidas no item “c” quanto a sua microestrutura e permeabilidade;
- e) Construir um protótipo de reator de fluxo pistonado, com recirculação de fluido, isto é, em circuito fechado, utilizando um dos suportes obtidos no item “c” e avaliar a efetividade deste reator levando-se em conta o efeito do tempo de recirculação.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Biodiesel

Conforme explica Liu et al. (2007), o biodiesel é sintetizado diretamente através da transesterificação de óleos vegetais, onde os triglicerídeos correspondentes reagem com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador. A equação da reação é representada na Figura 4. Este produto, também conhecido como ésteres metílicos de ácidos graxos, ou *fatty acid methyl esters* (FAME), mostram grande potencial para substituir o óleo diesel convencional.

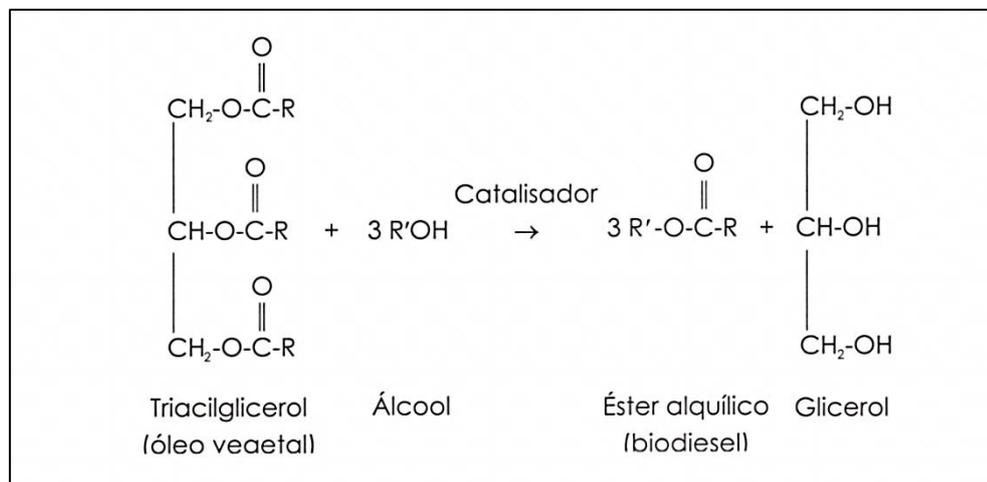


Figura 4 - Reação de transesterificação. R representa uma mistura de várias cadeias de ácidos graxos. O álcool empregado para a produção de biodiesel é geralmente o metanol.

Fonte: Knothe, 2006, p.2

Gorduras não podem ser usadas diretamente, na maioria dos casos, para mover motores de alta rotação sem que haja modificações fundamentais em sua construção. Isto ocorre devido à grande diferença nas propriedades físico-químicas entre as gorduras e os hidrocarbonetos combustíveis padrões (SCHLICK et al., 1988 apud GRYGLEWICZ, 1999). Os FAME são então caracterizados por suas excelentes propriedades como combustível para motores do ciclo diesel já que têm viscosidade e ponto de ebulição adequados, além de alto número de cetano. Estes ésteres metílicos, quando misturados a hidrocarbonetos combustíveis, reduzem a emissão de produtos nocivos à atmosfera (CHANG, D. et al, 1996 apud GRYGLEWICZ, 1999).

Gryglewicz (1999) também explica que foram considerados diferentes métodos de modificação de gorduras para utilizá-las como combustível para motores do ciclo diesel, tais

como pirólise, diluição com hidrocarbonetos e emulsificação, no entanto, a substituição da glicerina nos triglicérides por metanol, etanol, iso-propanol e butanol, provou ser o processo mais promissor. FAME podem também ser produzidos a partir de óleos vegetais utilizados em restaurantes e residências, que não tem custo algum.

Knothe (2006) menciona que além de ser totalmente compatível com o diesel de petróleo em praticamente todas suas propriedades, o biodiesel apresenta ainda vantagens adicionais em comparação ao combustível fóssil:

- a) é derivado de matérias-primas naturais, de fontes renováveis;
- b) é biodegradável;
- c) reduz as principais emissões presentes nos gases de exaustão, exceto os óxidos de nitrogênio, NO<sub>x</sub>;
- d) possui ponto de fulgor mais alto, o que lhe confere manuseio e armazenamento mais seguros;
- e) apresenta excelente lubricidade, o que vem ganhando importância, visto que o novo óleo diesel de baixo teor de enxofre perde parte desta propriedade durante seu processo de produção. Uma solução é a adição de pequenas porções de biodiesel ao petrodiesel (1 a 5%).

Estudos para produção de biodiesel sem a presença de um catalisador foram conduzidos por Saka e Kusdiana (2001). De modo a contornar os problemas de separação do catalisador na transesterificação, propuseram utilização de metanol supercrítico, que simplificaria o processo de separação e a reação se daria em menor tempo. Por outro lado, a extração com metanol supercrítico exige temperaturas entre 250°C e 400°C e pressões entre 35MPa e 60MPa.

### 2.1.1 Histórico

O primeiro relato escrito sobre o uso de óleos vegetais em substituição ao óleo diesel derivado do petróleo é do próprio Rudolf Diesel, em seu livro denominado “Líquidos Combustíveis”. Conforme Knothe (2006) cita, após a visita de Rudolf Diesel à exposição mundial de Paris no ano de 1900, a companhia Otto apresentou um pequeno motor diesel que, por solicitação do governo francês, operava com óleo de amendoim. Este funcionaria tão bem

que poucas pessoas se aperceberam do experimento: mesmo construído para consumir óleo mineral, foi alimentado e operou com óleo vegetal, sem qualquer modificação técnica. Nesta época, o governo francês imaginou a possibilidade de utilizar amendoim para a produção de energia, já que as colônias africanas produziam em grande quantidade e este poderia ser uma alternativa ao carvão ou outros combustíveis líquidos, que eram importados.

Apesar do bom funcionamento deste motor em 1900, atualmente sabe-se que uma boa eficiência de combustão e, conseqüentemente, um bom desempenho do motor, dependem diretamente da boa pulverização do combustível na câmara de combustão. Knothe (2006) explica que a viscosidade cinemática de óleos vegetais é cerca de uma ordem de magnitude superior à de combustíveis convencionais derivados do petróleo e, portanto, um combustível que possua viscosidade cinemática muito alta, tal como o óleo vegetal, irá apresentar fraco desempenho quando comparado ao combustível diesel convencional. Por este motivo, depósitos na câmara de combustão podem se formar, afetando diretamente a emissão de poluentes, conforme descrito na afirmação seguinte:

Para obter-se o maior valor combustível de óleos vegetais, será academicamente necessário quebrar as suas ligações éster-glicerídicas e utilizar diretamente os ácidos graxos remanescentes. Não há registros de que experimentos práticos tenham sido realizados neste sentido; os problemas serão provavelmente mais graves com o uso de ácidos graxos em comparação com o emprego de óleos derivados diretamente das unidades de esmagamento. É óbvio que os glicerídeos não apresentam qualquer valor combustível e mesmo assim, se utilizados, provavelmente causarão um aumento nas emissões de carbono em comparação com o diesel. (WALTON, 1938 apud KNOTHE, 2006).

Os ácidos graxos mencionados anteriormente correspondem ao que é hoje denominado biodiesel, visto que era o resultado da separação do glicerol, formando finalmente o combustível.

Knothe (2006) também menciona que, apesar das descobertas com o óleo vegetal puro, o relato mais antigo encontrado sobre a produção e uso do que hoje é conhecido como biodiesel vem de uma patente belga nº 422.877, concedida aos 31 de Agosto de 1937 ao pesquisador G. Chavanne. Ele descreve o uso de ésteres etílicos de óleo de palma (embora outros óleos vegetais e ésteres metílicos também tenham sido mencionados) como combustível de mesmas características do diesel convencional. Estes ésteres foram obtidos a partir de uma transesterificação em meio ácido (atualmente a catálise alcalina é mais comum).

As pesquisas nesta área foram intensificadas principalmente na década de 40, quando a segunda guerra mundial acontecia. O objetivo era obter uma maior independência

energética, já que o acesso aos derivados de petróleo era escasso, e os países da Europa poderiam usar suas colônias Africanas para o fornecimento de matéria-prima para a produção de combustível renovável. Durante o verão de 1938 ocorreu o primeiro teste de campo em um ônibus que servia uma linha comercial de transporte de passageiros entre Bruxelas e Louvain. O relatório técnico, que foi publicado somente em 1942, descreveu a produção e uso combustível de ésteres etílicos de óleo de palma e também observa que o ônibus de teste apresentou desempenho satisfatório. O relatório também revelou que os ésteres eram perfeitamente miscíveis em outros combustíveis (VAN DEN ABEELE, 1942 apud KNOTHE, 2006).

Durante a década de 70 outros métodos já estavam disponíveis para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais. As quatro soluções mais conhecidas na época eram: a transesterificação, a pirólise, a diluição no óleo diesel convencional derivado do petróleo e a microemulsificação. Dentre estas, a transesterificação será a rota a ser estudada com mais detalhes na seção 2.1.2.

### 2.1.2 Produção por transesterificação

Segundo Knothe (2006), a transesterificação é o método mais comum e também é o único que leva ao produto “biodiesel”, isto é, ésteres alquílicos de óleos e gorduras. Nesta reação, óleos vegetais ou gordura animal reagem na presença de um catalisador com um álcool de cadeia curta, para produzir os ésteres alquílicos correspondentes a cada tipo de óleo utilizado. Diversas matérias-primas podem ser utilizadas, como por exemplo, os óleos vegetais obtidos da soja, milho, caroço de algodão, palma, amendoim, colza, girassol, açafrão, coco, etc. As gorduras animais (sebo) ou até mesmo óleo de descarte utilizado para frituras também podem ser utilizados, sendo que o procedimento de reação para este último será diferente, pois há água e ácidos graxos livres (AGL's) em sua composição. O fator que mais impactará na decisão de cada um destes tipos de matéria-prima é a localização geográfica, visto que em determinados lugares há maior facilidade em encontrar certos produtos.

Na abordagem de Qiu et al. (2011), a disponibilidade destes óleos é dependente da região de produção, e não é possível ter quantidade suficiente de biodiesel em uma determinada localidade para substituir totalmente o consumo de diesel. Portanto, é necessário tentar diferentes misturas de óleo para biodiesel, de modo a ser independente de um único tipo de óleo. Os óleos vegetais de canola e de soja são já conhecidos como potenciais para

produção de biodiesel. Além disso, o metanol é muito empregado para a produção de biodiesel, pois é o álcool com maior reatividade à conversão, além de ser utilizado amplamente em ramos industriais. No entanto, o etanol pode ser utilizado também para produzir biodiesel de qualidade superior e através de um processo mais ecologicamente correto. Países como o Brasil têm maior facilidade em utilizá-lo, já que é altamente disseminado como combustível para automóveis e seu valor de mercado não é tão alto como em outros países.

Os resultados dos experimentos conduzidos por Qiu et al. (2011) apontam reação ótima quando relação molar metanol/óleo de soja é 5,0:1, temperatura de 55°C, 0,8% em peso de catalisador (hidróxido de sódio) e tempo de reação de 2 horas. A conversão encontrada foi de 94% em metil-ésteres.

Knothe (2006) explica que durante o processo de transesterificação, o triglicerol é convertido em éster alquílico, no entanto, dependendo da rota, método e reagentes utilizados, este processo pode levar poucos minutos ou algumas horas. Digliceróis e monogliceróis são formados como intermediários durante a reação, sendo que posteriormente podem diminuir sua concentração, devido à conversão em éster alquílico, conforme mostra a Figura 5.

De forma geral, conforme explica Liu et al. (2007), o processo de transesterificação de óleos vegetais em biodiesel através do uso de metanol, pode ser feita usando catálise heterogênea (ácida, alcalina ou enzimática) ou homogênea (ácida ou alcalina). A catálise homogênea provê taxas de reação de transesterificação mais rápidas, no entanto, uma quantidade significativa de água é requerida para transferir o catalisador de fase orgânica, para fase aquosa. Por este motivo, é consideravelmente custoso separar catalisadores homogêneos.

Trabalhos de Qiu et al. (2011) e Li et al. (2011) atestam a boa eficiência de conversão, além do reduzido tempo de reação comparativamente aos processos que utilizam catálise heterogênea, comprovando a popularidade deste método.

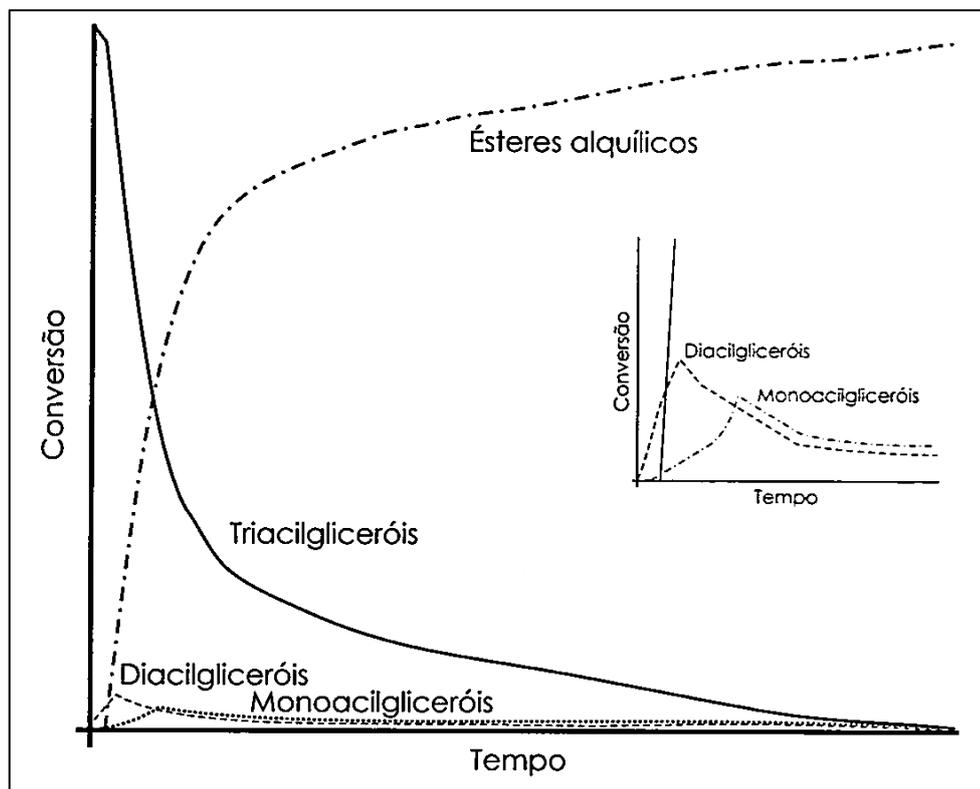


Figura 5: Gráfico qualitativo de conversão em uma reação progressiva de transesterificação. São indicadas as concentrações relativas do óleo vegetal (triacilgliceróis), di- e monoacilgliceróis intermediários, bem como os ésteres metílicos produzidos.

Fonte: Gerpen; Knothe, 2006, p.33

De acordo com Zabeti et al. (2009), nos últimos anos tem sido conduzida uma quantidade significativa de trabalhos sobre catálise homogênea ácida e básica, na transesterificação de óleos vegetais. Geralmente, os catalisadores homogêneos mais utilizados são o hidróxido de sódio ou potássio, pois são os componentes mais utilizados no ramo industrial. No entanto, a catálise homogênea tem algumas desvantagens do ponto de vista ambiental:

- a) existe a possibilidade de formação de sabão, que pode consumir grandes quantidades de água e de agente catalisador;
- b) geralmente o agente catalisador não é recuperável, podendo ser consumido na reação ou tem uma rota difícil para separação dos produtos em excesso da reação, inclusive contaminando mais água;
- c) o reator geralmente deve ser construído com material anti-corrosivo, já que a reação apresenta pH muito ácido.

Por outro lado, Liu et al. (2007) afirma que os catalisadores heterogêneos são importantes econômica e ecologicamente para as pesquisas realizadas nesta área, pois contornam algumas desvantagens do processo homogêneo. Exemplificando: não são corrosivos, são ecologicamente benignos e apresentam impactos menores para o descarte. Estes também são mais fáceis de serem separados de produtos líquidos e consequentemente duram mais que os catalisadores homogêneos, já que permitem sua reutilização.

Segundo Liu et al. (2007), a catálise heterogênea é assim denominada devido ao sistema ser uma mistura polifásica, portanto, heterogênea. Muitos tipos de catalisadores heterogêneos tais como os óxidos metálicos alcalino-terrosos, diversos compostos metálicos alcalinos suportados em alumina e os zeólitos, podem catalisar reações de transesterificação. Então, buscou encontrar o elemento que reagisse intensamente com o óleo-base e o álcool. Dentre estes elementos alcalino-terrosos, o berílio e rádio não foram testados por serem cancerígeno e radioativo, respectivamente. Dentre os restantes, os óxidos foram classificados por ordem de reatividade:  $BaO > SrO > CaO > MgO$ . O óxido de bário ( $BaO$ ) é tóxico, além de ser solúvel em metanol, tornando-o inadequado para a catálise heterogênea. O óxido de magnésio ( $MgO$ ) possui baixa reatividade para transesterificação de óleos vegetais, necessitando altas temperaturas e pressões, além de ser mais propenso à formação de sabão. O óxido de cálcio ( $CaO$ ) provê uma taxa de reação lenta, que leva em média 2 horas para atingir um estado de equilíbrio. De modo geral, os óxidos de metais alcalino-terrosos são facilmente corroídos pelo metanol, apresentando curta vida como catalisador, exceto o óxido de estrôncio, que é insolúvel em metanol, óleos vegetais e FAME.

Zabeti et al. (2009) afirma que os catalisadores heterogêneos são geralmente hidróxidos metálicos ou óxidos metálicos. Como estes óxidos não se dissolvem na solução, então estarão sempre separados, reduzindo custos e caracterizando um produto menos contaminado por agente catalisador. Além disso, catalisadores heterogêneos podem ser depositados em suportes, possibilitando o uso em reatores contínuos.

Segundo Van Den Abeele (1984 apud GRYGLEWICZ, 1999), durante as tentativas de utilizar catalisadores heterogêneos em metanólise, a reação ocorreu a uma taxa relativamente baixa. Devido à presença de catalisador heterogêneo, a mistura constituía um sistema trifásico óleo-metanol-catalisador, o qual inibe a reação por difusão. No entanto, o uso de catalisador heterogêneo simplifica o processo de separação da mistura pós-reação.

Levando em consideração a situação acima, Gryglewicz (1999) investigou a possibilidade de utilizar hidróxidos de metais alcalino-terrosos e óxidos para catalisar a transesterificação de óleo de colza. Estes compostos são levemente solúveis em solventes

orgânicos. A pesquisa também buscou a redução dos aspectos negativos associados com o transporte de massa em um sistema polifásico.

Conforme as pesquisas de Qiu et al. (2011), óleos vegetais e gorduras podem conter pequenas quantidades de água e ácidos graxos livres, ou *free fatty acids* (FFA). Quando a reação de transesterificação ocorre através da catálise alcalina, o catalisador irá reagir com os ácidos graxos livres para formar sabão e água. Por consequência, o sabão diminui o percentual de conversão da reação de transesterificação e inibe a separação dos ésteres do glicerol. A água, originada tanto dos óleos e gorduras ou formada durante a reação de saponificação, retarda a reação de transesterificação através da reação de hidrólise. A hidrólise transforma os triglicerídeos em diglicerídeos e forma ainda mais FFA. Por este motivo, as matérias-primas, que podem ser óleos vegetais, devem ser pré-tratados para reduzir o conteúdo de FFA e água.

De acordo com Zabeti et al. (2009), a utilização do SrO como catalisador para a reação de transesterificação foi estudada em raríssimos estudos. Este óxido metálico é altamente insolúvel em ésteres de ácidos graxos, metanol e óleos vegetais, além de apresentar pH extremamente alcalino. Liu et al. (2007) menciona que, apesar do óxido de estrôncio usado em seu estudo apresentar apenas 1,05 m<sup>2</sup>/g de área superficial, foi obtida conversão de 95% em biodiesel, a 65°C, durante 30 minutos, tornando-se assim, o mais apropriado para a transesterificação do biodiesel, comparando-o com o óxido de cálcio e magnésio.

Pelos motivos mencionados nesta seção, esta pesquisa aborda o processo de transesterificação de óleo de soja e metanol por catálise heterogênea, utilizando óxido de estrôncio como catalisador.

## **2.2 Cerâmicas macroporosas**

Segundo Young et al. (1991), cerâmicas avançadas estão se tornando importantes de modo crescente na indústria eletrônica, automotiva e de defesa. A habilidade de atender a requerimentos como reprodutibilidade, qualidade e possibilidade de fabricação, especialmente de formas complexas, é essencial para atender à demanda destes materiais. Atualmente, um dos desafios na produção de cerâmicas de engenharia é a necessidade por um processo de produção viável para formas complexas.

Colombo (2002) explica que desde 1963, quando Schwartzwalder e Somers patentaram o método da réplica por espuma polimérica, o número de artigos e patentes com espumas cerâmicas tem crescido numa taxa exponencial. O motivo deste aumento neste assunto é certamente devido às propriedades úteis que espumas cerâmicas podem oferecer. O desenvolvimento destas cerâmicas porosas trouxe um novo desafio para uma variedade de indústrias porque são mais duráveis em condições severas e as características superficiais permitem satisfazer propósitos funcionais específicos.

Materiais porosos oferecem diversas propriedades e aplicações que normalmente não poderiam ser obtidas através de seus análogos densos. Segundo Studart et al. (2006), ao contrário dos materiais porosos metálicos e poliméricos, poros foram tradicionalmente evitados em componentes cerâmicos, dada sua resistência intrinsecamente frágil. De acordo com Sousa, Ortega e Pandolfelli (2009), as cerâmicas celulares são materiais frágeis de elevada porosidade que apresentam na sua estrutura poros fechados, abertos ou interconectados. Colombo (2002) explica que cerâmicas celulares são compostas de grandes lacunas (células), com dimensão linear variando entre 10 $\mu$ m e 5mm e possuindo uma geometria que, se isotrópica, tem sido aproximada ao tetracaidecaedro. As células podem ser delimitadas por paredes cerâmicas (células fechadas) ou o sólido pode ser encontrado somente nas junções dos planos formadores das células (células abertas). Eventualmente as paredes das células podem apresentar janelas, criando uma estrutura interconectada.

Segundo Sepulveda (1997), a estrutura pode ser categorizada em dois níveis – a estrutura celular que existe em larga escala e a estrutura dos poros e grãos dentro da matriz sólida. Esta última se refere à porosidade microestrutural dos poros e não deve ser confundida com as células ocas introduzidas de forma intencional durante o processo de espumação, que é conhecido como macroporosidade. A macroporosidade ainda pode ser dividida em duas categorias, dependendo se suas estruturas de células são abertas ou fechadas. As primeiras são permeáveis a gases e, dependendo do tamanho das células, também aos líquidos. Por este motivo, podem ser utilizados para aplicações envolvendo transporte de fluidos, enquanto células fechadas tendem a encontrar aplicação tais como isolamento térmico e acústico, onde o fluxo de um fluido não é requerido. As condutividades térmicas e elétricas diminuem com a porosidade, pois os poros retêm ar, o qual é um mau condutor de calor e tem alta resistividade elétrica. A porosidade pode afetar outras propriedades além das mecânicas, tais como as características elétricas ou comportamento óptico. A taxa de corrosão aumenta com a porosidade, dado o aumento de área superficial.

Segundo Colombo (2002), as espumas aumentaram as possibilidades de uso dos materiais cerâmicos. Além do nível de interconexão, as propriedades das espumas cerâmicas são influenciadas por outros parâmetros tais como morfologia das células, densidade relativa, tamanho e distribuição do tamanho de células, além da própria natureza do material cerâmico. As propriedades típicas de espumas cerâmicas são mostradas na Figura 6 e Figura 7. De modo geral, a densidade aproximada das espumas cerâmicas está entre 0,1 a 1 g/cm<sup>3</sup>, com densidade relativa variando entre 0,5 e 0,95, módulo de Young entre 0,1 e 8 GPa, tensão de ruptura por flexão entre 0,5 a 30 MPa e temperatura de trabalho de 1000°C e 2000 °C. A condutividade térmica varia entre 0,1 e 1 W/m.K e a produção de espumas com células pequenas, porém mantendo a densidade em um baixo patamar provê uma redução na transferência de calor. A resistência a choques térmicos é considerada de boa a excelente, devido ao baixo coeficiente de expansão térmica ( $1 \text{ a } 9.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). A constante Darciana de permeabilidade permanece na faixa de  $10^{-11}$  a  $10^{-7} \text{ m}^2$  e depende do tamanho de poros e da porosidade.

<b>Baixa</b>	<b>Alta</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Densidade</li> <li>• Condutividade térmica</li> <li>• Constante dielétrica</li> <li>• Massa térmica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resistência Mecânica</li> <li>• Permeabilidade</li> <li>• Resistência a choque térmico</li> <li>• Porosidade</li> <li>• Área superficial específica</li> <li>• Dureza / resistência ao desgaste</li> <li>• Resistência à corrosão química</li> <li>• Tortuosidade de passagem de fluido</li> </ul>

Figura 6 - Quadro com propriedades típicas de espumas cerâmicas.  
 Fonte: Autor “adaptado de” Colombo, 2002, p.1915.

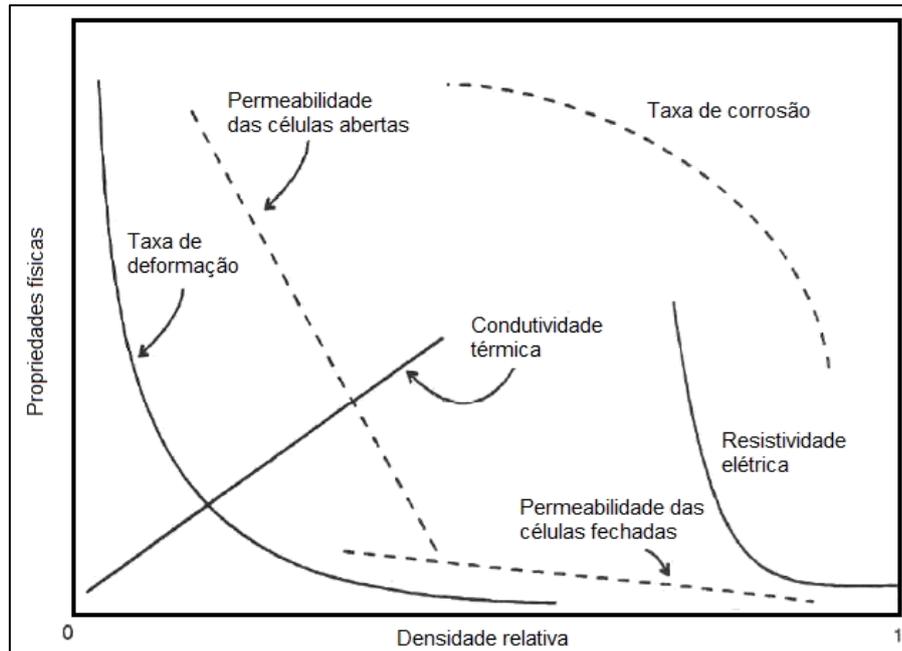


Figura 7 - Influência da porosidade nas propriedades físicas de cerâmicas porosas.  
Fonte: Sepulveda, 1997, p. 63.

Ainda segundo Colombo (2002), uma das aplicações mais populares para as espumas cerâmicas é o uso como filtro para metal fundido, removendo inclusões sólidas, gases e promovendo o fluxo laminar para o despejo em moldes de fundição. Outra aplicação em crescimento é o uso como filtro para emissões de material particulado em motores diesel, em uso principalmente nos Estados Unidos após o ano 2007. As principais aplicações para cada tipo de espuma cerâmica é vista na Figura 8.

<b>Células abertas</b>	<b>Células fechadas</b>	<b>Células anisotrópicas</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Filtro para metal fundido</li> <li>• Filtro para gases de exaustão</li> <li>• Suporte catalítico</li> <li>• Queimador poroso</li> <li>• Difusor gasoso</li> <li>• Isolante de chama</li> <li>• Substituto para ossos</li> <li>• Transporte de células, enzimas e bactérias</li> <li>• Matriz para compostos interpenetrados</li> <li>• Aeração de líquidos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estruturas do tipo “sanduíche” com baixo peso</li> <li>• Móveis para forno</li> <li>• Isolamento térmico</li> <li>• Absorção de impactos</li> <li>• Sistemas de manipulação de medicamentos</li> <li>• Atenuador de ruídos para altas temperaturas</li> <li>• Elemento de aquecimento</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Trocador de calor</li> <li>• Reator de fase gasosa</li> <li>• Membrana de separação</li> <li>• Sensores químicos</li> <li>• Moldes para colagem de barbotina</li> <li>• Materiais de funcionalidade específica</li> </ul>

Figura 8 - Quadro com aplicações de espumas cerâmicas.  
Fonte: Autor “adaptado de” Colombo, 2002, p.1917.

Convém mencionar que, segundo nomenclatura da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os sólidos porosos são classificados da seguinte forma: se o tamanho médio dos poros for maior que 50nm é classificado como macroporoso, já quando estes apresentam entre 2nm e 50nm, é considerado mesoporoso e quando menor que 2nm, microporoso. Neste trabalho será abordado o uso de material macroporosos.

### 2.2.1 Rotas de produção

Conforme menciona Colombo (2002), a rota de fabricação de uma cerâmica porosa pode influenciar fortemente em suas propriedades para que estas apresentem as características necessárias de cada aplicação, Isto é, distribuição, interconectividade e morfologia dos poros.

Segundo Sepulveda (1997), cerâmicas porosas podem ser produzidas em diversas configurações e tamanhos de poros, com custo relativamente baixo, através das seguintes rotas:

- a) Incorporação de produtos voláteis de queima combustível. Neste método, a fração, tamanho e distribuição do volume poroso são determinados pela fase fugitiva, a qual pode ser pó-de-serra, naftaleno, cera, carvão, pó-de-arroz ou fécula de batata;
- b) Sinterização de estado sólido aplicada para porosidade uniforme. É atingida com a sinterização parcial de compactos de grãos finos;
- c) Sistemas gelificados que desenvolvem porosidade durante transformação de fase ou reações químicas. Este efeito tem sido descrito para óxidos de alumínio hidratado no desenvolvimento de alumina porosa e na produção de sílicas micro e mesoporosas;
- d) Aerogel obtido a partir de secagem subcrítica de gel inorgânico com alta concentração de ligações cruzadas. O solvente residente originalmente entre as estruturas de ligações cruzadas é removido rapidamente – o que evita encolhimento – deixando pequenos interstícios uniformemente distribuídos;
- e) Oxidação anódica de lâminas de alumínio. São poros de escala manométrica, altamente orientados, com aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , e são utilizados na produção de sensores, filtros e suporte catalíticos feitos de alumina;

- f) Sinterização de materiais com inclusão de esferas ocas. Este método resulta em porosidade com células fechadas, obtendo excelente controle do tamanho dos poros;
- g) Cerâmicas reticuladas via réplica de uma estrutura polimérica porosa. Este é o método mais difundido para a produção de cerâmicas porosas. O processo envolve a impregnação de espuma de poliuretano em uma suspensão cerâmica. O excesso é removido e posteriormente a estrutura é calcinada, para remoção do substrato. A cerâmica externa é sinterizada deixando uma réplica da espuma original. Outro método para replicar espumas é através da pirólise de uma espuma coberta por resina, produzindo um esqueleto feito de carbono. Este é posteriormente coberto com material cerâmico por deposição química de vapor. A principal desvantagem dos métodos de réplica é o número de falhas e cavidades que resultam da eliminação polimérica. Propriedades mecânicas inferiores são tipicamente encontradas neste método. Além disso, os gases formados durante a queima polimérica são tóxicos.
- h) Espumação de suspensões cerâmicas. Este método envolve a incorporação de uma fase gasosa dispersa em uma suspensão cerâmica. A suspensão é composta geralmente de um material cerâmico, água, monômeros e surfactantes. As suspensões espumadas podem ser produzidas por agitação mecânica, injeção de gases, gases formados por uma reação exotérmica ou por vaporização de um solvente com baixo ponto de ebulição, tal como o Freon. No intervalo entre a formação das bolhas até sua estabilização, algumas bolhas poderão coalescer, formando bolhas maiores. Quando bolhas muito grandes são formadas, a ruptura do filme leva ao colapso da espuma. Por esse motivo, a estabilização deve ocorrer enquanto a espuma tem forma útil.

Segundo Young et al. (1991), processos como prensagem, *slip casting* ou colagem de barbotina e por injeção tem sucesso limitado em atingir todos os requerimentos mencionados anteriormente, devido a seus problemas inerentes. Por exemplo, a colagem de barbotina requer um longo tempo para moldagem e ainda assim resulta em um corpo a verde que é frágil. Do mesmo modo, moldagem por injeção é sujeito a dificuldades como formação de bolhas durante a remoção de material orgânico.

Segundo Colombo (2002), as rotas de produção atualmente mais conhecidas são a réplica, template de sacrifício (sacrificial template) e espumação direta (direct foaming). A descrição de cada uma delas é mostrada na Figura 9.

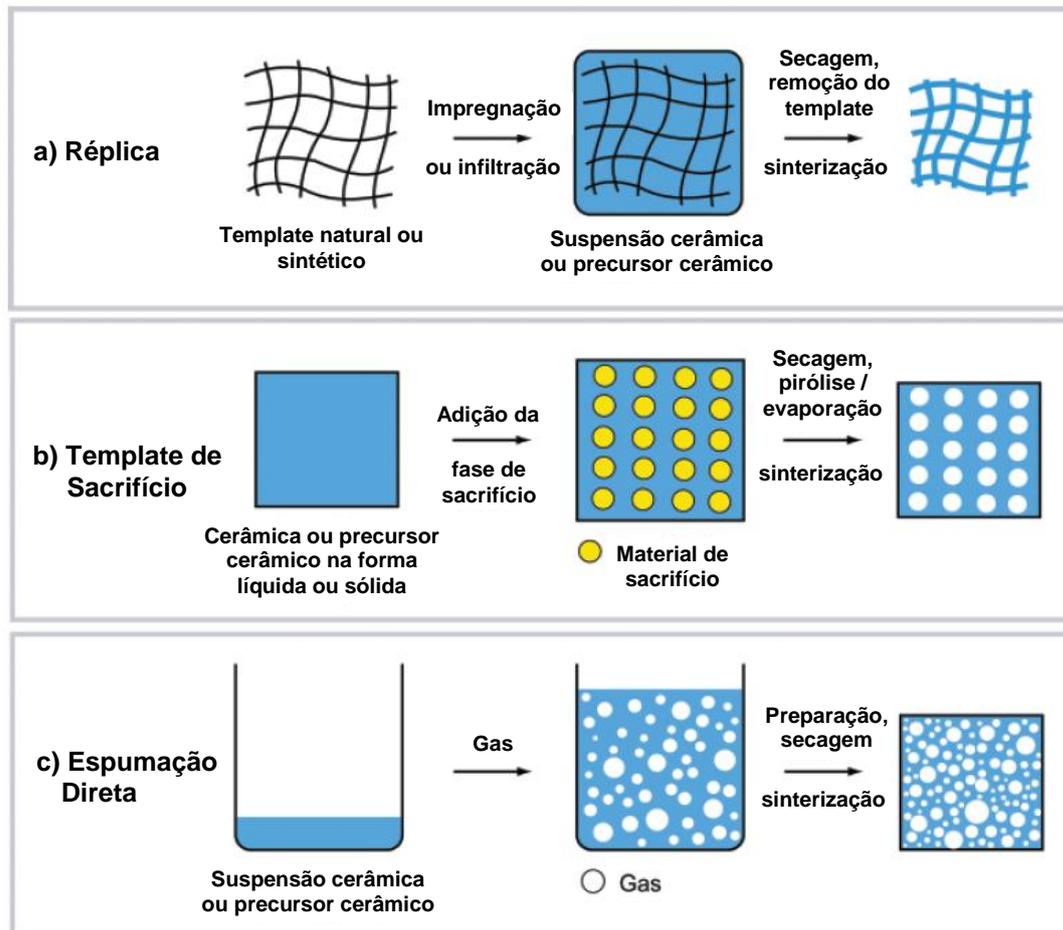


Figura 9 - Possíveis rotas de produção de cerâmicas macroporosas: a) réplica; b) template de sacrifício e c) espumação direta.

Fonte: Autor "adaptado de" Studart et al., 2006, p. 1773.

Dentre estes três processos, o mais aplicado atualmente é a técnica de réplica de uma espuma polimérica, que produz as cerâmicas reticuladas. A invenção original deste processo data do início dos anos 60, em uma patente criada por Schwartzwalder e Somers (1963). Com este processo, podiam obter estruturas cerâmicas porosas de diversos tamanhos de poros e composição química. O procedimento, que é basicamente o mesmo até hoje, consiste em impregnar uma esponja polimérica com uma suspensão cerâmica, até que todos seus poros estejam completamente impregnados. O excesso de suspensão é então retirado através da passagem da esponja por entre rolos, deixando somente uma fina camada sobre a estrutura polimérica. Conforme explica Studart et al. (2006), a suspensão cerâmica deve ser

suficientemente fluida para que seja removida durante este processo, por outro lado, deve ter viscosidade alta o bastante para que não escorra completamente. Então, esta esponja passa por um processo de secagem e, posteriormente, pirólise entre 300°C e 800°C para que todo material orgânico seja removido adequadamente. Uma desvantagem da técnica de réplica é o fato da estrutura geralmente apresentar trincas, devido à difusão do material polimérico pirolisado que é eliminado. Para evitar trincas excessivas, a taxa de aquecimento não deve exceder 1°C/min e geralmente são adicionados plastificantes à suspensão. Quando todo o suporte orgânico for removido, então a cerâmica pode ser sinterizada e densificada apropriadamente.

É importante ressaltar que a resistência mecânica em peças cerâmicas reticuladas produzidas por estes métodos é reduzida, já que sua estrutura é oca, devido à presença de “vazios” onde antes havia o material polimérico.

A porosidade média atingida neste tipo de processo varia entre 40% e 95% e é caracterizada por uma estrutura reticulada com alta interconectividade dos poros, cujo tamanho médio varia entre 200µm e 3mm. Colombo (2002) afirma que esta alta interconectividade entre os poros aumenta a permeabilidade de fluidos e gases através de sua estrutura, tornando-a ideal para filtração e outros processos de transporte de fluidos. Atualmente esta é a técnica mais difundida para a produção de cerâmicas reticuladas utilizada em filtros.

Um método alternativo de produção de cerâmicas reticuladas pelo processo de réplica é através do uso de templates naturais ao invés de poliméricos. Segundo explica Studart et al. (2006), as estruturas celulares disponíveis na natureza são particularmente interessantes devido à sua morfologia e microestrutura, que são difíceis de serem reproduzidas artificialmente. Nos anos 70, empregou-se um método chamado de “replamineform”. Este método replicava a estrutura de corais e esqueletos de invertebrados marinhos através do uso de ceras. Primeiramente, impregnava-se o coral com cera, sob vácuo, obtendo então o negativo da forma em questão. Após o endurecimento da cera, o carbonato de cálcio encontrado no esqueleto do coral, é removido utilizando-se uma solução ácida forte. Uma estrutura cerâmica macroporosa é então obtida a partir da impregnação de uma suspensão cerâmica no molde negativo, posteriormente removendo o material orgânico através de pirólise. A porosidade média obtida por este método varia entre 25% e 95% e o tamanho médio dos poros entre 10µm e 300µm (WHITE et al., 1972 apud STUDART et al., 2006).

Seguindo o mesmo escopo, muitas outras investigações foram feitas para produzir cerâmica macroporosa a partir da estrutura celular da madeira. A presença de veios na

estrutura da madeira permite a preparação de uma estrutura cerâmica com poros altamente anisotrópicos, que dificilmente seriam produzidos por outras técnicas de réplica. Esta propriedade é muito vantajosa para aplicações de catálise e infiltração de líquidos ou gases quentes, já que seus poros são altamente orientados e interconectados. O procedimento mais comum de produção é, primeiramente, tratar a madeira em atmosfera inerte em temperaturas variando entre 600°C e 1800°C. Esta pré-forma de carbono é depois infiltrada com gases ou líquidos em altas temperaturas, para formar a cerâmica macroporosa, que apesar de aparentemente simples, envolve muito tempo para passar por todas as etapas.

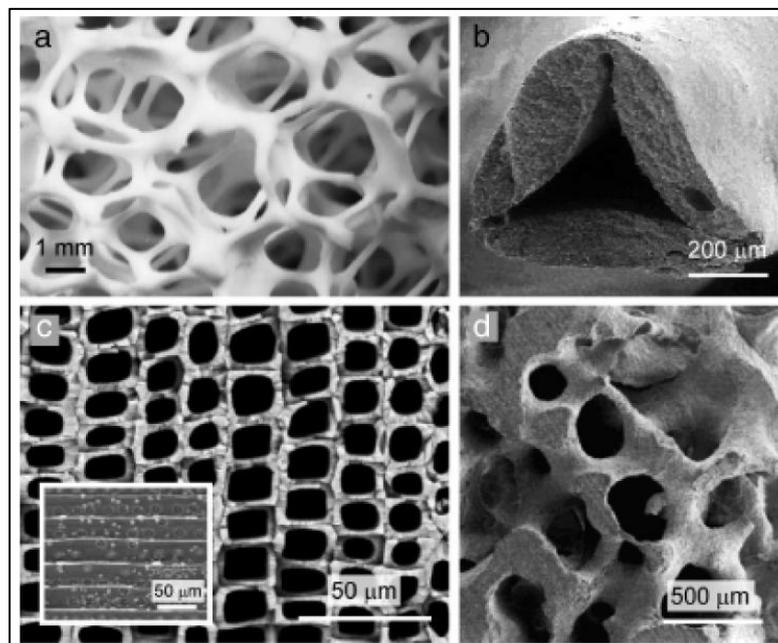


Figura 10 - Microestruturas de cerâmicas macroporosas produzidas pela técnica de réplica. (a) Estrutura de células abertas de Alumina, obtida de uma esponja de poliuretano; (b) Cerâmica celular produzida de esponja de poliuretano, ilustrando falha típica pela pirólise da fase orgânica; (c) Secção transversal de cerâmica porosa de SiC altamente orientada, por infiltração em template de madeira; (d) Hidroxiapatita macroporosa obtida de um coral.

Fonte: Studart et al. (2006), p. 1774.

A Figura 10 mostra a microestrutura de cerâmicas macroporosas obtidas pela técnica da réplica de materiais poliméricos e de templates naturais. Nota-se na foto “b” um exemplo em que a secção transversal apresenta-se oca, a qual é a principal desvantagem deste método.

A técnica de template de sacrifício, conforme explica Studart et al. (2006), consiste em preparar um compósito bifásico de material cerâmico (fase contínua) e um material de sacrifício (fase dispersa) que é homogeneamente distribuído na matriz contínua, e é posteriormente removido, deixando poros na microestrutura. Este método leva à formação de poros com morfologia “negativa” ao template original de sacrifício. Por conta desta

característica, é mais difícil encontrar falhas na fase contínua, resultando em uma estrutura com maior resistência mecânica final e um maior controle de falhas, comparativamente à produção de cerâmicas pelo método réplica.

O método pelo qual o material de sacrifício é removido depende do tipo de poros empregados previamente. Diversos materiais de sacrifício podem ser utilizados, tais como orgânicos naturais e sintéticos, sais, líquidos, metais e compósitos cerâmicos. Quando sais e partículas metálicas e cerâmicas são utilizadas, a extração pode ser feita por processos químicos. Sais geralmente podem ser removidos por lavagem com água, já que são facilmente solubilizados em tal meio. Por outro lado, as partículas metálicas e cerâmicas só podem ser removidas por agentes mais agressivos, tais como ácidos.

De modo geral, materiais orgânicos sintéticos e naturais podem ser removidos através de pirólise entre 200°C e 600°C, no entanto este processo pode levar horas para ser concluído, já que a taxa de difusão do material queimado não poderá ser muito alta, podendo formar trincas indesejadas por pressão excessiva de gases dentro dos poros. Caso água e óleos sejam utilizados para formar os poros, esta desvantagem pode ser parcialmente contornada, reduzindo tempo total. Estes ainda geram menos gases tóxicos e tensões excessivas na matriz cerâmica durante sua remoção. A Figura 11 mostra a microestrutura de cerâmicas macroporosas obtidas pela técnica de template de sacrifício.

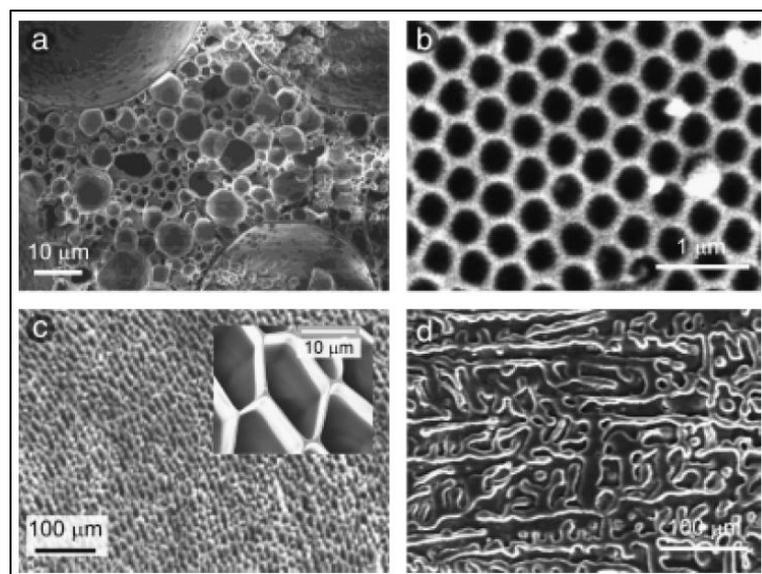


Figura 11 - Microestrutura de cerâmicas macroporosas produzidas pela técnica de template de sacrifício. (a) Espuma de  $\text{TiO}_2$  exibindo estrutura porosa produzida por emulsão; (b) Estrutura macroporosa de  $\text{SiO}_2$  obtidas de esferas de poliestireno; (c) Estrutura de  $\text{SiO}_2$  do tipo colmeia, altamente orientada, obtidas por resfriamento rápido de gel de sílica; (d) Alumina macroporosa exibindo estrutura similar aos dendrímeros, através de canfeno.

Fonte: Studart et al. (2006), p. 1777.

### 2.2.2 Produção por espumação direta

A técnica de espumação direta, na qual uma suspensão cerâmica ou uma solução é espumada através de um agente formador de bolhas (pode ser um líquido ou sólido volátil, um gás produzido por reações na mistura ou partículas combustíveis) também tem sido muito utilizados recentemente (SEPULVEDA; BINNER, 1999 apud STUDART et al., 2006). É importante mencionar que esta técnica permite a produção de tanto células abertas como fechadas, enquanto a técnica de réplica pode somente produzir uma estrutura de células abertas.

Neste método, o material macroporoso é produzido ao incorporar ar ou outro gás na suspensão, criando bolhas numa matriz contínua constituída pela suspensão cerâmica, geralmente com o auxílio de um agente espumante (surfactante). Após estabilização da espuma, o material pode ser seco e sinterizado, criando uma cerâmica porosa de alta resistência, comparada ao outros métodos aqui descritos, conforme mostra a Figura 12.

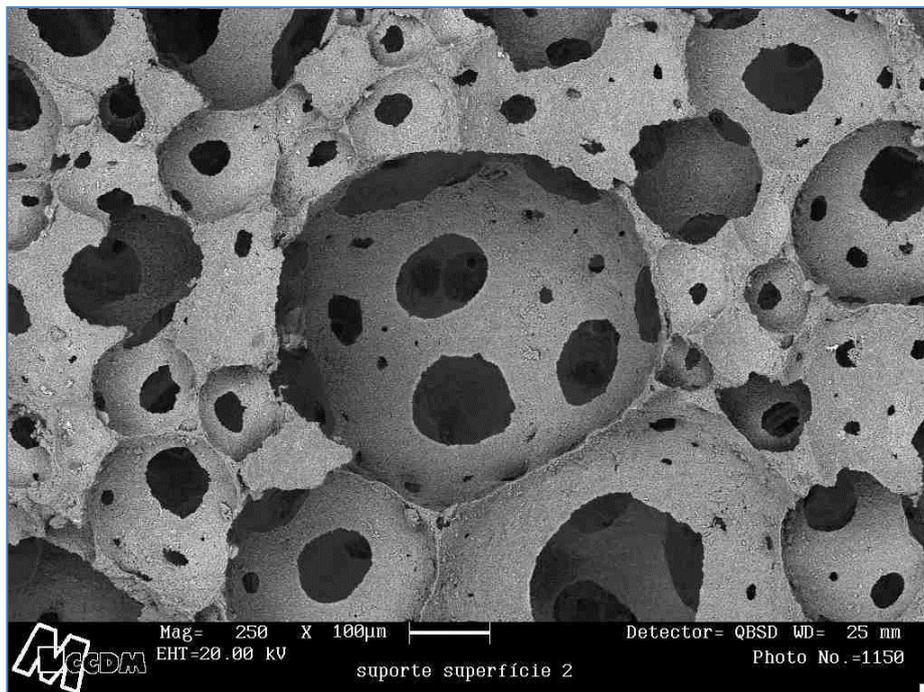


Figura 12 - Estrutura celular típica de cerâmica macroporosa.  
Fonte: Ortega, 2002, p. 61.

A porosidade total desta cerâmica será proporcional à quantidade de gás incorporado, e a sua distribuição de tamanho dos poros será decorrente da distribuição de tamanho de bolhas da espuma. No entanto, espumas são sistemas dinâmicos, e sua distribuição de tamanho de bolhas varia ao longo do tempo devido a fatores como a coalescência de bolhas e

a drenagem do líquido sob a ação gravitacional. Além disso, espumas são sistemas termodinamicamente instáveis, e tendem a sofrer uma redução na área da interface gás-líquido, que equivale ao colapso da espuma. Assim, o ponto mais crítico neste processo consiste em encontrar método de estabilização da espuma capaz de:

- a) impedir o seu colapso;
- b) evitar a coalescência das bolhas, mantendo a estrutura original da espuma.

Para atingir tais objetivos, o método deve ser capaz de provocar uma mudança no comportamento da suspensão, que deve comportar-se como um fluido viscoso durante a espumação e, posteriormente, ser convertida em um sólido elástico para preservar a morfologia da espuma.

Conforme explica Ortega (2002), vários métodos foram desenvolvidos com o intuito de permitir a conformação fluida de peças cerâmicas densas com geometria complexa e de conferir ao compacto verde maior resistência mecânica, de modo que possa ser manipulado com facilidade ou até mesmo submetido à usinagem. Por exemplo, o congelamento de suspensões, o uso de amido como agente endurecedor, coagulação direta das suspensões utilizando enzimas para alterar o pH, e a polimerização de precursores orgânicos em solução na suspensão, formando um gel que proporciona resistência mecânica ao material. Todos esses métodos são, a princípio, capazes de converter uma suspensão fluida em um material sólido, no entanto, Ortega (2002) adiciona que, o uso destes processos para solidificar suspensões cerâmicas após a geração de espuma é restrita, seja por incompatibilidade do processo com a produção de espuma (moldagem por injeção, colagem de barbotina, vibração), seja pela necessidade de se trabalhar com elevado teor de sólidos (coagulação direta) ou ainda pela cinética de gelificação, que deve se completar antes que ocorram alterações significativas na macroestrutura da espuma.

Conforme Sousa, Ortega e Pandolfelli (2009), o processo que usa da formação do gel (gelcasting) apresenta características únicas, tais como baixa viscosidade da suspensão, cura rápida e alta resistência mecânica à verde.

Segundo Gilissen et al. (2000), o processo gelcasting foi desenvolvido na divisão de cerâmicas e metais do “Oak Ridge National Laboratory”, em Oak Ridge, EUA. O processo consiste na dispersão de um pó cerâmico em uma solução aquosa de monômero, para formar uma suspensão fluida que possa ser posteriormente gelificada em um molde. O resultado é um corpo homogêneo, úmido, com química e densidade uniforme, que contém uma pequena

quantidade de ligante orgânico (tipicamente 4%). Após a secagem, deve-se remover o agente ligante deste corpo, posteriormente sinterizando-o.

Quando comparado com o processo de colagem de barbotina, o processo gelcasting apresenta material mais homogêneo não necessita de moldes caros e usa somente uma pequena fração de material ligante. Empresas como a Allied Signal já estão engajadas na produção de rotores de turbina de nitreto de silício, produzidos através do método gelcasting. As principais vantagens podem ser resumidas em:

- a) capacidade para produzir peças de geometria complexa, similares à moldagem por injeção ;
- b) facilidade de implementação dada sua similaridade com outros processos já conhecidos, tal como colagem de barbotina;
- c) baixo custo de aquisição de equipamentos;
- d) possibilidade de utilizar material de baixo custo;
- e) capacidade de implementação para produção em massa;
- f) alta resistência a verde;
- g) excelente usinabilidade a verde;
- h) propriedades homogêneas do material;
- i) baixo conteúdo orgânico, que traduz em uma facilidade maior de remoção do agente ligante;
- j) método genérico aplicável tanto para pós cerâmicos ou metálicos.

Este método pôde ser associado a agentes espumantes e técnicas de aeração, dando origem a uma nova categoria de cerâmicas celulares (FUJIU, MESSING E WU, 1990 apud COLOMBO, 2002). Neste método, a gelificação é obtida por meio da polimerização in situ de monômeros solúveis em água, formando uma rede de cadeias ramificadas e com ligações cruzadas que causam uma drástica mudança nas propriedades viscoelásticas da suspensão aerada à medida que a reação se desenvolve, culminando em um corpo celular rígido gelificado. Entre as características das espumas cerâmicas produzidas por este método destacam-se elevada porosidade (até 90%), células com geometria tendendo à esfericidade e tamanho na faixa de 10-2000 $\mu$ m e paredes das células densas, proporcionando um significativo aumento na resistência mecânica específica destes materiais.

O aerador utilizado por Ortega (2002) consistiu em um vaso cilíndrico de acrílico dotado de aletas nas laterais para minimizar a formação de vórtex e, portanto evitar o

derramamento da suspensão, um borbulhador contendo 6 furos circulares, cada um com 0,8mm de diâmetro, dispostos em círculo no fundo do vaso, um rotâmetro para controlar a vazão do gás na entrada do borbulhador e dois rotores acoplados a um eixo, posicionados imediatamente acima do borbulhador, com a função de dividir as bolhas e homogeneizar a espuma. O eixo foi acionado por um motor com velocidade controlável na faixa entre 50 e 2750rpm, a qual foi monitorada por um tacômetro acoplado ao eixo. O rotor foi construído com base no modelo Scaba-SRGT, o qual possui lâminas de formato parabólico que minimizam a formação de uma cavidade gasosa na parte posterior das lâminas, resultando em um significativo aumento em sua eficiência na dispersão de gases em líquidos, em comparação à turbina do tipo Rushton, comumente usada em aeradores. A Figura 13 mostra os detalhes construtivos deste aerador.

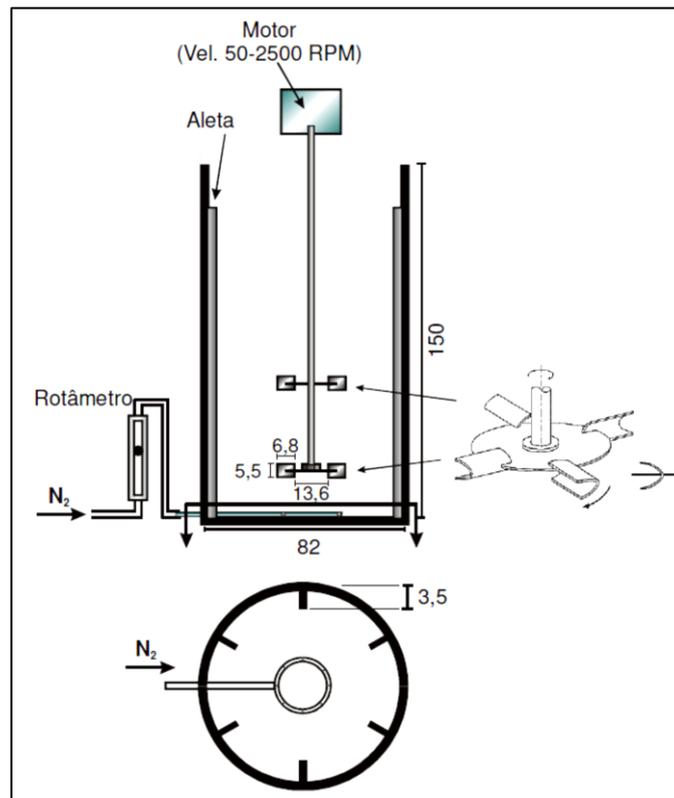


Figura 13 - Esquema do aerador projetado para produzir espuma a partir de suspensões cerâmicas (dimensões em mm). Um rotâmetro controla a vazão de gás ( $N_2$ ) que é borbulhado no fundo do vaso cilíndrico através de 6 orifícios com diâmetro de 0,8 mm dispostos em círculo. Dois rotores acoplados a um eixo promovem a divisão das bolhas e homogeneização da suspensão, sendo controlado por um motor com velocidade variável entre 50 e 2750 rpm, monitorada por um tacômetro acoplado ao eixo. Aletas nas laterais do vaso minimizam a formação de vórtex, evitando o derramamento de líquido.

Fonte: Ortega, 2002.

A suspensão cerâmica utilizada por Ortega (2002) para produzir espuma nos diferentes aeradores foi constituída de alumina (A-1000 SG) dispersa em uma solução aquosa conhecida como AA (Ciba), contendo cerca de 30% de acrilato de amônio e concentração não determinada de metileno-bisacrilamida. Esta solução pronta, preparada especialmente para gelificar suspensões cerâmicas, foi misturada com o dispersante (1mg de Dispex A-40/m<sup>2</sup> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), proporcionando uma suspensão com 35% volume de sólidos. Essa suspensão foi desaglomerada durante 30 minutos em moinho de bola e em seguida foi dividida em alíquotas de 150g, às quais foram adicionadas diferentes quantidades de agente espumante (Lutensol ON-110). As espumas foram produzidas dentro da caixa com luvas, com concentração de oxigênio inferior a 0,3%, e então foram adicionadas quantidades previamente determinadas de catalisador (TMED) e de iniciador (APS), os quais foram rapidamente homogeneizados, e as espumas imediatamente moldadas em béqueres de 600mL, onde a gelificação ocorreu. Após a gelificação, as espumas foram desmoldadas e secas a temperatura ambiente por aproximadamente 48h. Estes experimentos serviram como ponto de partida para as formulações usadas no presente trabalho.

Sousa et al. (2008), produziram cerâmicas celulares com sucesso, utilizando a emulsificação de um líquido apolar em uma suspensão de alumina, seguida de gelificação. A porosidade pôde ser controlada com boa precisão através do ajuste da quantidade de querosene emulsificada e da quantidade de sólidos na suspensão. O comportamento de escoamento da emulsão era tixotrópico e levemente tixotrópico, onde a viscosidade aparente aumentou com a quantidade de querosene na emulsão. A porosidade das amostras variou na faixa de 10 a 45%. A tensão mecânica para as amostras com maior porosidade variaram na faixa de 18 a 37 MPa.

Apesar do sucesso destes experimentos, alguns aspectos restringem a maior aceitação deste processo, como por exemplo, o uso de monômeros considerados moderadamente ou totalmente tóxicos e a necessidade de manter a atmosfera inerte durante a produção da espuma cerâmica. Recentemente, estudos identificaram monômeros de baixa toxicidade (acrilato de amônio, hidroximetilacrilamida, metacrilamida e metilobisacrilamida) adequados à produção de espumas cerâmicas por meio do processo gelcasting e viabilidade do uso de sistemas gelificantes naturais termorreversíveis, ou seja, que dispensam a necessidade de manter a atmosfera inerte durante a produção da espuma cerâmica, além de serem não tóxicos e de baixo custo (JANNEY et al., 1998 apud SOUSA, ORTEGA e PANDOLFELLI, 2009).

Segundo Sepulveda (1997), o método gelcasting é um dos mais versáteis para a produção de corpos com formas complexas. Originalmente desenvolvido para a produção de

corpos densos, a técnica tem sido adaptada para a produção de cerâmicas porosas por espumação de suspensões. Com a associação do gelcasting e espumação, a estrutura das espumas pode ser transformada em resistentes estruturas à verde. Ao contrário das técnicas que utilizam agentes gelificantes ou plastificantes, a polimerização in situ de monômeros em espumas tem mostrado suficiente resistência à verde para suportar porosidades acima de 90% vol. A resistência à verde sem precedentes constitui a maior vantagem deste método em comparação com todos os outros métodos reportados anteriormente.

Sepulveda (1996) também demonstrou que este processo pode ser aplicado com sucesso à maioria dos pós-cerâmicos, tais como zircônia, argila calcinada e hidroxiapatita.

A Figura 14 mostra um fluxograma do processo gelcasting adaptado à produção de espumas cerâmicas.

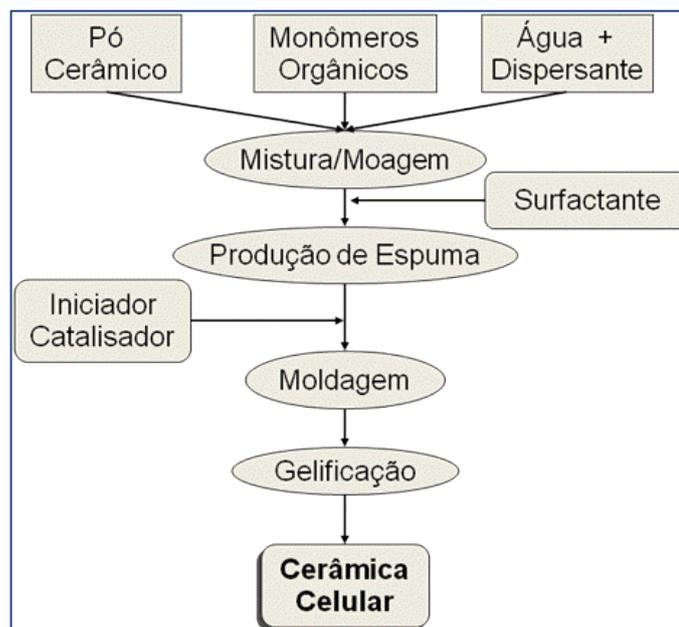


Figura 14 - Fluxograma do processo gelcasting.  
Fonte: Autor “adaptado de” Young, 1991, p. 612.

### 2.3 Síntese de pós pelo método dos precursores poliméricos

Segundo Lessing (1989), o método dos precursores poliméricos, ou como é mais conhecido, método Pechini, foi popularizado pelo Professor H. Anderson, da universidade de Missouri-Rolla, o qual originalmente aplicou o método, nos anos 70, para fabricar pó de perovskita para eletrodos de magnetohidrodinâmica para altas temperaturas. O processo consiste na formação de um quelato através da reação de um ácido hidroxicarboxílico, geralmente o ácido cítrico, com a maioria dos cátions. Os sais catiônicos usados podem ser

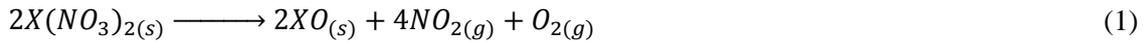
cloretos, carbonatos, hidróxidos ou nitratos. A solução de ácido cítrico com sais catiônicos é posteriormente misturada a um álcool polihídrico, sob agitação e aquecimento com temperaturas da ordem de 80°C até 110°C. Como resultado, se forma um éster, em consequência da condensação do álcool com o quelato ácido, sendo que este polímero apresenta grande homogeneidade na dispersão dos íons metálicos. Esta resina, após calcinação (entre 500 e 900°C), fará a fase orgânica ser degradada, formando apenas um óxido com o íon metálico presente no sal catiônico.

Conforme explicam Stroppa et al. (2008) e Freitas et al. (2006), o método dos precursores poliméricos, consiste na formação de uma cadeia polimérica com metais complexados em sítios ativos. A formação desta cadeia ocorre primeiramente pela reação de um precursor do íon metálico com um agente complexante, que pode ser, por exemplo, ácido cítrico. O quelato resultante é posteriormente polimerizado, com a ajuda de um agente polimerizador que pode ser, por exemplo, o etilenoglicol. Após a impregnação, deve-se aquecer o material até, pelo menos, 300°C, de modo a eliminar a fase orgânica, transformando os íons metálicos em óxido.

Ries et al. (2003), menciona que as maiores vantagens desta técnica são o bom controle da estequiometria do produto final, isto é, uma maior homogeneidade química, além da inexistência de segregação de cátions durante a termodecomposição da resina polimérica. A técnica também é vantajosa por sua versatilidade em sintetizar nanometricamente os mais diversos tipos de pós, com boa solubilidade em temperatura ambiente, além de ter um custo baixo de produção. Como maior desvantagem, destaca-se a grande probabilidade de formação de carbonatos durante a decomposição do material orgânico. Estes carbonatos são de difícil remoção, já que são estáveis e necessitam de temperaturas da ordem de 750°C para sua decomposição.

#### **2.4 Formação de óxido de estrôncio a partir de nitrato de estrôncio**

Uma alternativa ao método dos precursores poliméricos para a síntese de óxido de estrôncio é a simples dissolução de um sal de estrôncio em água, como por exemplo o nitrato de estrôncio ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ). Segundo Clark (2002), quando um nitrato metálico é aquecido, sofre termodecomposição, produzindo oxigênio ( $\text{O}_2$ ), dióxido nitroso ( $\text{NO}_2$ ) e um óxido com o íon metálico (X) do elemento formador do nitrato, como se pode verificar na equação 1. No caso nitrato de estrôncio, o óxido resultante será o óxido de estrôncio ( $\text{SrO}$ ).



Clark (2002), também mostra que quanto maior o número atômico dos elementos alcalino-terrosos, maior será a energia necessária para esta transformação. Por exemplo, o nitrato de estrôncio necessita de uma maior energia de ativação do que o nitrato de magnésio, para que ocorra a reação. No entanto, quanto maior o número atômico dos elementos do grupo 2, mais estáveis são os produtos de reação. Por esta razão, o SrO é menos solúvel em metanol do que o MgO e o CaO.

## 2.5 Permeabilidade

Conforme explicado por Innocentini, Sepulveda e Ortega (2005), no livro *Cellular Ceramics*, o escoamento de fluidos através de uma cerâmica celular é um tópico-chave em diversas aplicações de engenharia. Dada sua geometria única dos poros, que provê baixa perda de carga e a habilidade de operar em condições extremas, as cerâmicas celulares são substitutos ideais para os meios porosos convencionais utilizados em processos de altas temperaturas que envolvem filtragem, mistura de fluidos, reação química ou transferência de massa.

A permeabilidade pode ser caracterizada de modo macroscópico como a facilidade de um fluido escoar por entre os vazios de um meio poroso quando submetido a um diferencial de pressão entre sua montante e jusante. Além disso, a permeabilidade não é uma propriedade do fluido, nem do meio poroso, e sim uma característica da interação entre eles. De modo geral, a permeabilidade de fluídos incompressíveis é expressa através de parâmetros que são derivados de duas equações: a lei de Darcy e a equação de Forchheimer, respectivamente equações 2 e 3:

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k_1} v_s \quad (2)$$

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (3)$$

O termo  $-\frac{dP}{dx}$  é o gradiente de pressão ao longo da direção do fluxo,  $\mu$  e  $\rho$  são a viscosidade absoluta e a densidade do fluido, e  $v_s$  é a velocidade superficial do fluido. A velocidade superficial do fluido é definida por  $v_s = \frac{Q}{A}$ , onde  $Q$  é a vazão volumétrica e  $A$  é a área superficial exposta da cerâmica celular, na secção transversal ao fluxo. Os termos  $k_1$  e  $k_2$  são conhecidos como permeabilidades Darciana e não-Darciana. Na realidade, são termos que não dependem do fluxo, nem do fluido e por este motivo são considerados constantes. Apesar de serem conhecidos como permeabilidades, Innocentini, Sepulveda e Ortega (2005) explicam que cada constante tem uma unidade diferente, isto é,  $k_1$  é expresso em  $m^2$  e  $k_2$  em m.

É importante mostrar a diferença entre cada uma destas equações. A equação 2 foi derivada de experimentos conduzidos a baixas velocidades, o que faz com que os efeitos viscosos do fluido sejam mais significantes ao gradiente de pressão. A dependência entre eles é praticamente linear. Por outro lado, a equação 3 leva em conta a contribuição da inércia e da turbulência do fluido, além dos fatores viscosos. Apesar da lei de Darcy ter sido utilizada amplamente nos últimos anos dada sua simplicidade, a equação de Forchheimer traz parâmetros de permeabilidade mais realísticos e confiáveis. Os autores concluem que o uso de cada uma destas equações dependerá mais da correta determinação do regime de escoamento do fluido no meio poroso.

A avaliação experimental dos parâmetros de permeabilidade consiste de um teste no qual um fluido é forçado a passar por uma amostra porosa em regime estacionário. A amostra geralmente é um disco ou cilindro de espessura  $L$  e área exposta  $A$ , lateralmente selada entre as duas câmaras. As pressões absolutas de entrada ( $P_e$ ) e saída ( $P_s$ ) do fluido são registradas em função da vazão  $Q$  ou velocidade do fluido ( $v_s = \frac{Q}{A}$ ). Os dados são ajustados de acordo com o método dos mínimos quadrados para um modelo quadrático do tipo  $y = ax + bx^2$ , onde  $y$  equivale a  $P_e - P_s$  para líquidos ou  $\frac{(P_e^2 - P_s^2)}{2PL}$  para gases, e  $x$  equivale à velocidade  $v_s$ . Para fluxo de gases, a velocidade deve ser corrigida para temperatura e pressão médias observadas através da amostra. Os parâmetros de permeabilidade são então calculados a partir das constantes  $a$  e  $b$ , respectivamente por  $k_1 = \frac{\mu}{a}$  e  $k_2 = \frac{\rho}{b}$ .

Ainda segundo Innocentini, Sepulveda e Ortega (2005), existem diversos equipamentos para avaliação da permeabilidade. A melhor configuração vai depender do tipo de amostra a ser avaliada. A Figura 15 ilustra uma montagem típica utilizada em espumas cerâmicas, fazendo o uso de gases para o estudo da permeabilidade. Para materiais porosos,

líquidos são preferíveis como fluidos de teste, já que estes provêm uma maior contribuição do termo inercial e, portanto ajustariam de modo mais confiável aos valores de  $k_2$ . Caso a amostra seja anisotrópica, uma maior atenção deve ser dada à direção de escoamento do fluido. De modo geral, os experimentos devem ser executados com a amostra acondicionada na mesma direção que seria utilizada durante suas condições normais de trabalho.

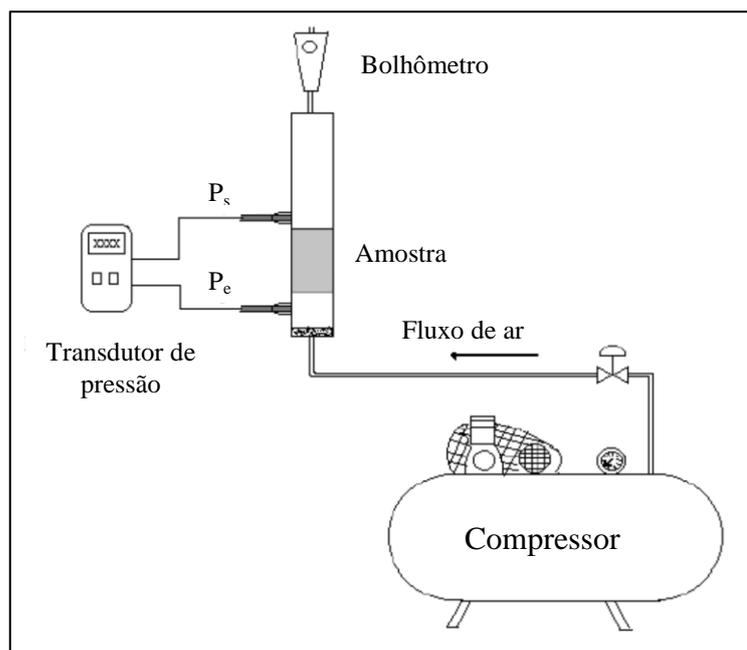


Figura 15 - Equipamento típico para avaliação de parâmetros de permeabilidade a gases.  
Fonte: Innocentini, Sepulveda e Ortega, 2005, p. 317.

Segundo Ortega (2002), o processo de aeração é uma das variáveis que mais pode influenciar a macroestrutura das espumas cerâmicas e, portanto, algumas de suas propriedades finais. A partir de seus experimentos, construiu um gráfico com os coeficientes  $k_1$  e  $k_2$  em função da densidade relativa de suas amostras, conforme a Figura 16, as quais foram obtidas de seus experimentos na produção de cerâmica celular através da rota de espumação direta. A principal variável estudada nestes experimentos foi o processo de aeração, que poderia ser através de uma batedeira doméstica ou utilizando um aerador especialmente construído para este propósito. Observou-se que ambas as constantes diminuem algumas ordens de grandeza com o aumento da densidade relativa. Entretanto, a pouca sobreposição de dados obtidos com os diferentes equipamentos não permitiu inferir se estes proporcionaram espumas com diferentes macroestruturas, ou se a maior permeabilidade das amostras produzidas em batedeira deve-se apenas à sua menor densidade relativa.

De qualquer forma, é esperado que as amostras produzidas neste estudo apresentem coeficientes de permeabilidade que estejam dentro da faixa apresentada na Figura 16.

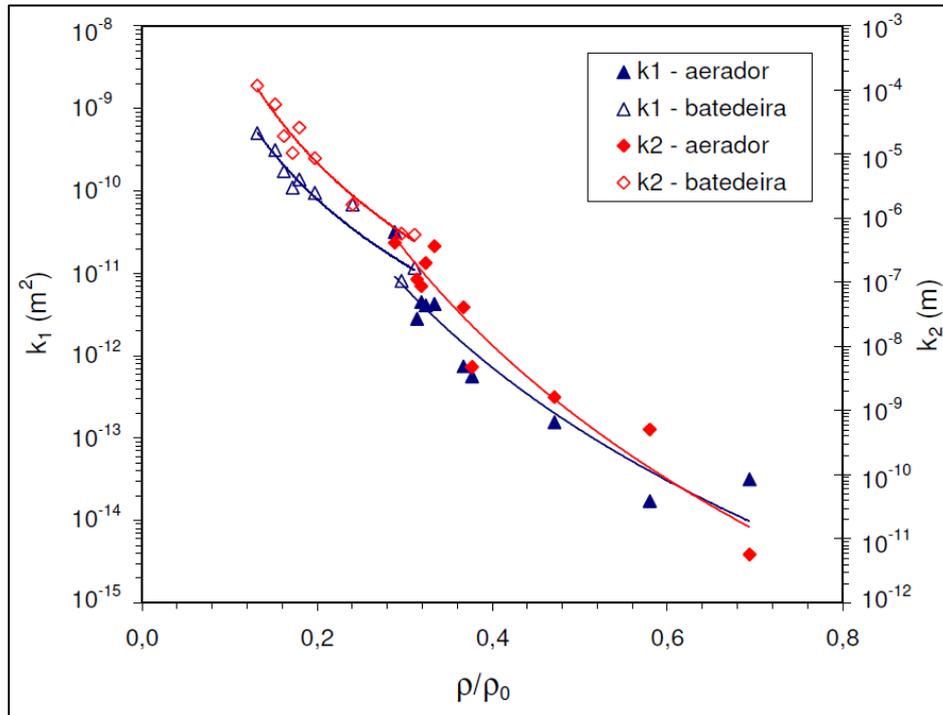


Figura 16 - Coeficientes de permeabilidade por densidade relativa.  
Fonte: Ortega, 2002, p. 64.

## 2.6 Filmes espessos e recobrimento (Dip Coating)

Ao contrário do que podem parecer, os chamados “filmes espessos” não são referidos necessariamente pela sua dimensão de espessura. Segundo Carter e Norton (2007), o termo pode significar um filme obtido por determinados processos, ou que seja composto por diversas camadas.

A formação do filme pode ocorrer a partir de uma suspensão de partículas cerâmicas ou por uma solução que contenha os precursores do filme. Posteriormente, o material volátil é removido da suspensão. Um tratamento térmico em altas temperaturas pode ser feito para completar eventuais reações químicas e melhorar a adesão do filme sobre o substrato. A maior vantagem dos filmes espessos, é que eles são versáteis, relativamente baratos, simples e rápidos de serem produzidos. Já os filmes finos geralmente são mais trabalhosos de serem obtidos e caros, pois para sua obtenção é necessário um processo a vácuo.

Carter e Norton (2007) explicam que um filme cerâmico pode ser formado facilmente em um substrato plano, simplesmente mergulhando-o, conforme ilustrado na Figura 17. O objeto a ser recoberto é baixado e removido à baixa velocidade, geralmente entre 10cm/min e 30cm/min. É necessário que a solução molhe toda superfície do substrato, de modo que o ângulo de contato deve ser o menor possível. Depois deve-se secar e pirolisar o substrato recoberto.

As principais vantagens deste método são:

- a) simplicidade;
- b) baixo custo;
- c) possibilidade de recobrir formas de geometria complexa;
- d) substratos planos podem ter ambas faces recobertas ao mesmo tempo.

A espessura,  $t$ , do filme líquido vai depender da viscosidade,  $\eta$ , da solução e da velocidade,  $v$ , no qual o objeto é removido da solução, conforme a equação 4:

$$t = 0,944 \left( \frac{\eta v}{\gamma_{1v}} \right)^{\frac{1}{6}} \left( \frac{\eta v}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

onde,  $\gamma_{1v}$  é a energia interfacial líquido-vapor,  $\rho$  é a densidade da solução e  $g$  é a aceleração gravitacional. A espessura do filme irá reduzir muito quando houver secagem e pirólise. Embora não tenha sido encontrada referência na literatura associando o processo “dip coating” com cerâmicas porosas, a impregnação de um suporte celular com um líquido precursor apresenta semelhanças conceituais com o processo “dip coating”, resultando em um filme sobre a estrutura celular, após a secagem da solução usada para a impregnação.

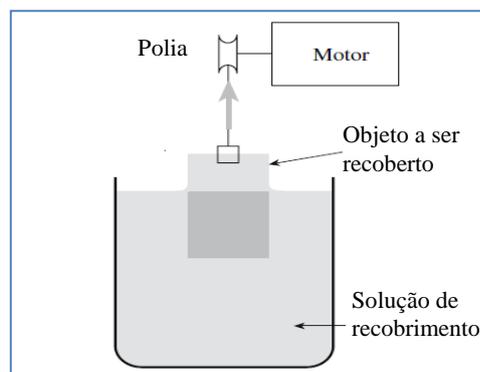


Figura 17 - Esquema do processo dip coating.  
Fonte: Autor “adaptado de” Carter e Norton, 2007.

### 3 METODOLOGIA

Para determinar o procedimento experimental deste estudo, uma série de testes e experimentos preliminares foi necessária. Para produzir os suportes de espuma cerâmica com características adequadas foram necessários testes com diversas concentrações de agente espumante, catalisador e iniciador, bem como concentração de sólidos na suspensão cerâmica. Com relação à produção de biodiesel, diversos ensaios foram realizados utilizando agitação mecânica tradicional por batelada, mas variando tempo reacional, concentração de catalisador e temperatura de ensaio. Várias proporções entre álcool e óleo de soja foram utilizadas para determinar a concentração ideal a ser utilizada nos experimentos seguintes. A partir destes resultados preliminares, omitidos neste trabalho, foi feito o planejamento experimental descrito a seguir.

#### 3.1 Avaliação da efetividade do óxido de estrôncio na transesterificação de biodiesel

A transesterificação do metanol com óleo de soja, transformando-se em biodiesel, dependerá da efetividade do catalisador em promover a reação. Nesta etapa, foram utilizados como reagentes um óleo de soja comercial, álcool metílico (99% de pureza, Dinâmica Química Contemporânea Ltda; Diadema, SP, Brasil) e óxido de estrôncio (99,9% de pureza, Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, EUA). O catalisador (SrO) foi colocado em estufa à 120°C por 24 horas e logo em seguida transferido para um dessecador a vácuo antes de cada experimento, para remover a água absorvida.

Os experimentos de transesterificação foram realizados em reator de 500mL, utilizando um condensador de refluxo para evitar a perda de metanol por evaporação ao ambiente. Este reator foi imerso em água com um aquecedor controlado por termostato, de modo a manter a temperatura do experimento constante, conforme a Figura 18 e Figura 19.

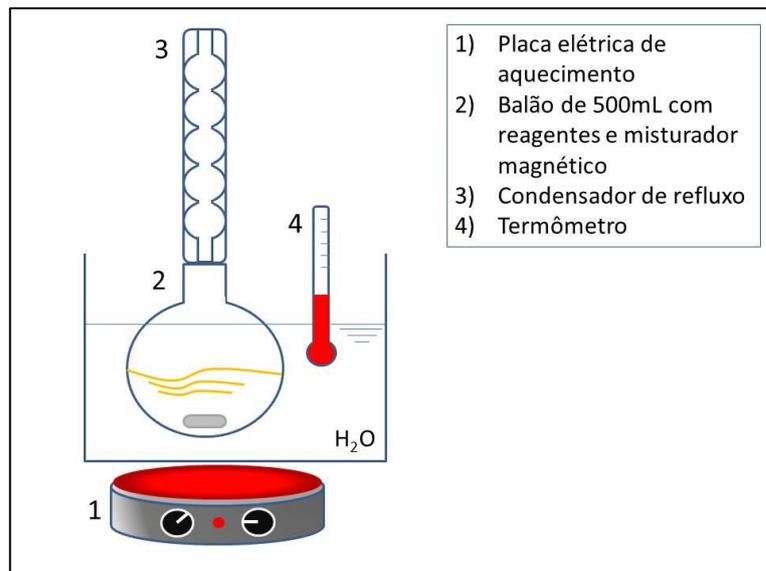


Figura 18 - Esquema de montagem do reator  
Fonte: Autor.

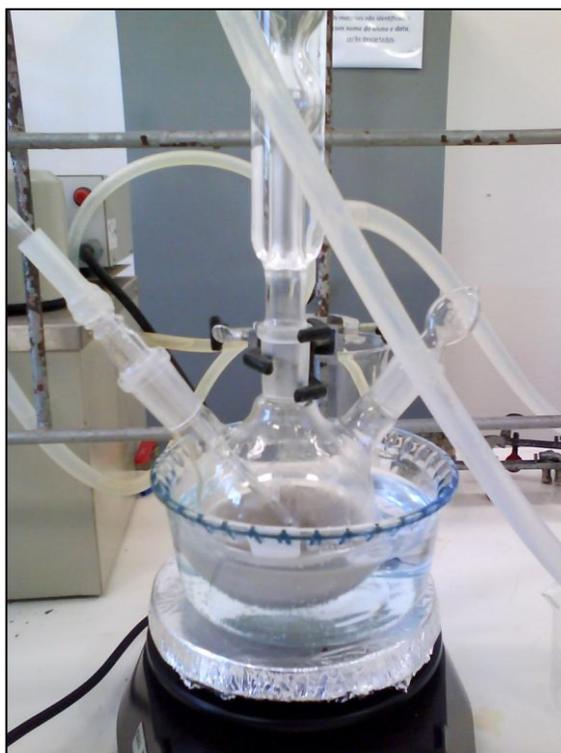


Figura 19 - Montagem do reator perfeitamente agitado (RPA)  
Fonte: Autor.

Metanol e o óxido de estrôncio permaneceram sob agitação até que a temperatura requerida fosse estabilizada. Logo em seguida foi adicionado o óleo de soja pré-aquecido na temperatura requerida. A velocidade aproximada de agitação aplicada foi de 600rpm. Tempo reacional de 1 hora foi adotado para todos os experimentos, bem como a relação molar

metanol/óleo, que permaneceu 10:1. As demais condições de cada experimento são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições de cada um dos testes realizados para transesterificação.

Teste	T [°C]	%SrO
1	46	1,5
2	46	2,75
3	46	4
4	50	1,5
5	50	2,75
6	50	4
7	53	1,5
8	53	2,75
9	53	4

Fonte: Autor.

Ao término da transesterificação, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 2000rpm (Hettich Universal 32R), de modo que os resíduos do catalisador heterogêneos fossem acumulados no fundo do tubo de ensaio. Após separação desta fase sólida, permaneceram 48 horas em descanso em um funil de decantação, para que ocorresse a decantação da fase sólida residual, bem como a separação da fase de glicerina. Com uma pipeta, o conteúdo transesterificado de cada amostra, identificado por sua coloração, é transferido para outro funil de decantação, onde é lavada em solução aquosa de ácido sulfúrico (Dinâmica Química) com concentração de 0,2% do volume a 60°C, por três vezes. Posteriormente, cada amostra é transferida para um balão de 250mL, para que seja acoplado em um sistema de evaporação a vácuo. Este sistema permite evaporar qualquer resíduo de metanol e água que estejam dissolvidos. Em seguida, as amostras são transferidas para Erlenmeyers com sulfato de sódio anidro, que tem a função de absorver qualquer água residual. Este sulfato de sódio anidro pode ser removido ao realizar filtragem a vácuo, utilizando funil de Buchner e filtro 40.

Com o fim deste procedimento, as amostras estão limpas, porém necessitam ser dissolvidas em um Hexano, que neste caso será o Acetato de Etila, com proporção de 1mL de Acetato para cada 2mg do éster obtido. Estas amostras foram analisadas então por cromatografia gasosa (Varian Star 3600, coluna polar DBWAX). O resultado da CG avaliou quantitativamente os metil ésteres, ácidos graxos livres, diglicerídeos e triglicerídeos obtidos em cada condição de ensaio, comparando-os com os padrões.

A avaliação do efeito da temperatura e da concentração de SrO sobre a conversão dos metil ésteres foi feita através de análise da superfície de resposta (DIAdem, National Instruments) e por testes de significância e intervalo de confiança (Minitab 16), conforme Barros Neto (2010).

### **3.2 Produção de cerâmicas macroporosas por espumação direta seguida de gelificação**

A primeira etapa para produção de cerâmicas macroporosas utilizando o método da espumação direta seguida de gelificação, consistiu na produção de uma suspensão cerâmica com uma solução de monômeros. Esta solução de monômeros é formada de uma razão 2:1 em massa dos monômeros metacrilamida (MAM, Sigma Aldrich, 98% pureza) e poli(etilenoglicol)dimetacrilato (PEGDMA, Sigma-Aldrich, 99,9% pureza) dissolvidos em água, formando uma solução aquosa com 26% em peso de monômeros. Para a produção da cerâmica macroporosa que irá compor o reator, foram utilizados 88,44g de MAM, 43,33g de PEGDMA e 368,23g de água. Esta formulação foi obtida após a realização de alguns testes preliminares.

Em seguida, 85,26g desta solução de monômeros foram adicionados em 237g de óxido de alumínio (CT 3000 SG, Almatiss), formando uma suspensão com 35% de sólidos em volume. O agente dispersante (Dispex N40, Ciba) foi adicionado à suspensão em concentração de 2% em peso da Alumina. A formação de uma espuma cerâmica consistente dependeu de uma boa dispersão do pó cerâmico, sem aglomerações. Esta condição foi atingida com a ajuda de um misturador de alto cisalhamento (Silverson L5M) o qual foi utilizado por 20 minutos a  $5500 \text{ min}^{-1}$ .

Segundo Ortega (2002), para que a gelificação da espuma seja bem-sucedida, é necessário que haja uma atmosfera inerte, livre de oxigênio. Por este motivo, a espumação e posterior gelificação das suspensões foi executada dentro de uma “*glovebox*”, contendo somente nitrogênio, conforme esquema de montagem da Figura 20. Para cada recipiente contendo 50mL da suspensão cerâmica, a quantidade utilizada de agente espumante (Fongraminox KC-B, Ciba) foi 700 $\mu$ L, conforme menciona Ortega et al. (2001). As suspensões foram então agitadas utilizando uma batedeira doméstica manual, até que o volume da espuma formada fosse pelo menos 300mL.



Figura 20 - Equipamentos dentro da "glovebox" para a preparação de espumas cerâmicas.  
Fonte: Autor.

Devido à estabilidade da espuma durar apenas alguns minutos, é necessário que a gelificação ocorra antes das bolhas coalescerem e a estrutura espumada colapsar. Por este motivo, a gelificação foi atingida com a adição de um catalisador (Tetraetilenodiamina – TMED, Sigma-Aldrich) e o iniciador da reação (Solução aquosa de 33% em peso de persulfato de amônia). As quantidades utilizadas foram 180 $\mu$ L e 1100 $\mu$ L, respectivamente, para cada 50mL de suspensão cerâmica, condição otimizada após experimentos preliminares. A agitação então continuou por mais alguns segundos, de modo a dispersar homogeneamente os reagentes adicionados na espuma e finalmente foram despejados em um béquer, onde a reação de gelificação é concluída.

Apesar de resiliente, esta espuma ainda possui uma quantidade considerável de água em sua estrutura, sendo necessário secá-la lentamente em um local com baixa umidade relativa do ar à temperatura ambiente. Após 48 horas, a espuma torna-se mais resistente e rígida, podendo ser levada ao forno para sinterização a 1600°C por 3 horas, conforme curva de temperatura mostrada na Figura 21.

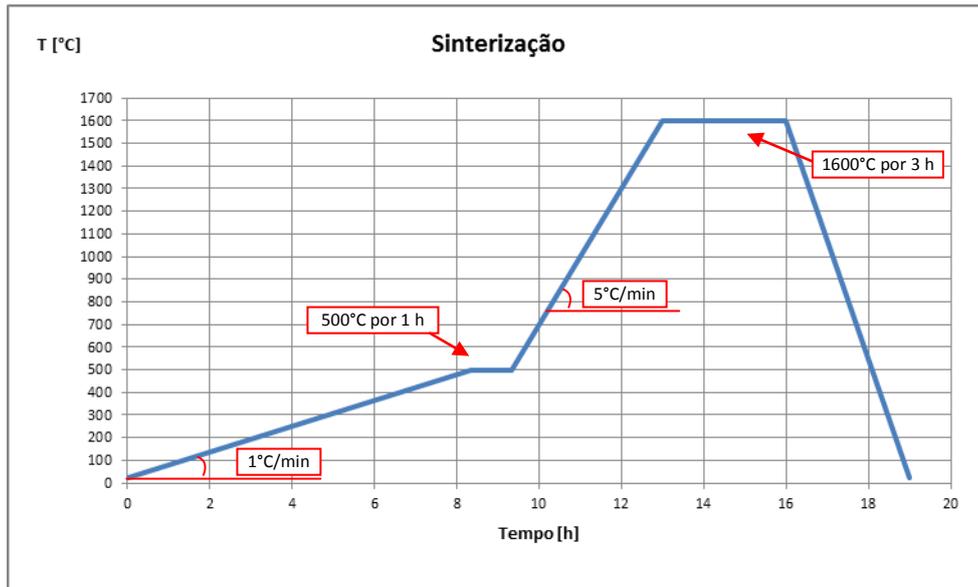


Figura 21 - Curva de temperatura utilizada durante sinterização de amostras cerâmicas.  
Fonte: Autor.

### 3.3 Formação de um filme de óxido de estrôncio sobre o suporte cerâmico

Para obter um suporte cerâmico celular impregnado com óxido de estrôncio, deve-se estudar primeiramente qual método será utilizado para este fim. Os principais fatores a serem levados em conta são:

- a) a solução deverá ter viscosidade tal que permita uma infiltração completa, por todos os poros;
- b) o filme formado deverá ser espesso o bastante para recobrir completamente o suporte cerâmico celular, porém, sem fechar a conexão entre os poros. Então, as soluções deverão ser testadas em mais de uma concentração, para avaliar este efeito, além de testar como a permeabilidade será afetada para cada condição de recobrimento;
- c) a formação de outros produtos, tais como carbonatos, após a secagem e calcinação, deve ser evitada.

Portanto, foram estudados dois tipos de precursores: o nitrato de estrôncio solubilizado em água, em diversas concentrações, e a solução aquosa da resina obtida pelo método Pechini.

A primeira rota consiste em impregnar amostras do suporte cerâmico produzidos na seção 3.1, em uma solução aquosa de nitrato de estrôncio (Sigma-Aldrich, 99% pureza). Então, amostras de cerâmica celular com 10mm de diâmetro e 5mm de espessura foram

mergulhadas em três soluções aquosas de nitrato de estrôncio puro, nas concentrações de 20%, 10% e 5% em peso. Como o nitrato de estrôncio é encontrado na forma de grânulos, estes devem ser solubilizados completamente na água destilada, de modo a formar uma massa total de 30g, posteriormente mergulhando as amostras e condicionadas em um dessecador sob vácuo por 5 minutos, fazendo com que bolhas residuais fossem expulsas da amostra cerâmica. Após remoção do béquer, estas amostras foram levadas para uma estufa a 60°C por 24 horas e depois levadas a um forno para calcinação. A curva de temperatura utilizada é mostrada na Figura 22.

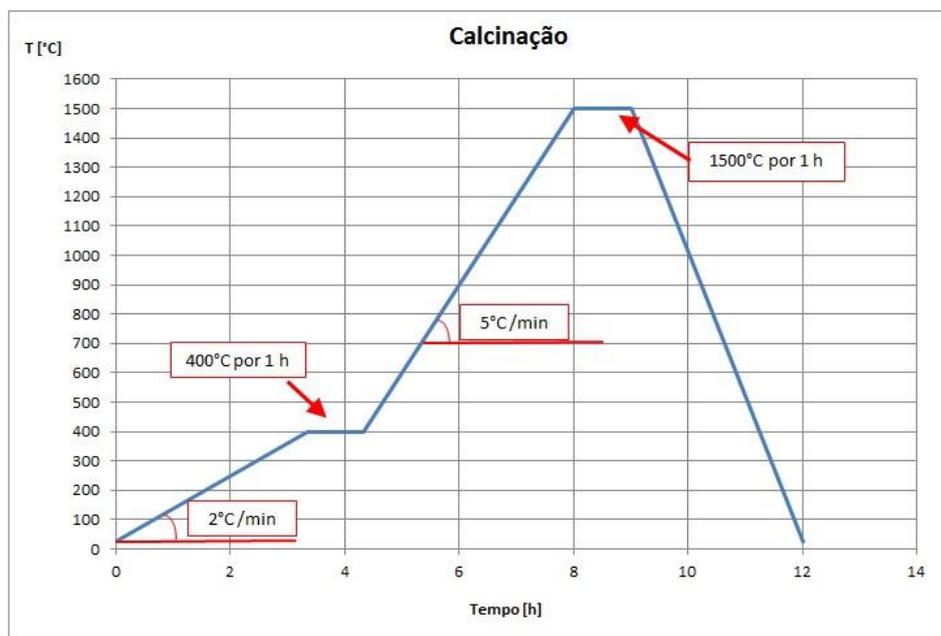


Figura 22 - Curva de temperatura utilizada durante calcinação de amostras cerâmicas.  
Fonte: Autor.

Durante o processo de calcinação, toda fase orgânica é removida, deixando somente um óxido formado a partir do sal metálico. Após a calcinação, as amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV, CamScan 3200), de modo a verificar como foi formado o filme de óxido de estrôncio.

Outra rota estudada foi através da impregnação de amostras cerâmicas em uma solução aquosa de uma resina Pechini. Neste caso, a resina foi produzida a partir do sal metálico nitrato de estrôncio (Sigma-Aldrich, 99%), homogeneamente misturados com ácido cítrico e etilenoglicol, com razão molar 1:4 entre o sal metálico e o ácido cítrico, e fração em peso de 1:4 entre ácido cítrico e etilenoglicol. A temperatura reacional foi mantida em 90°C, com agitação moderada, até que todos os grânulos de ácido cítrico e de nitrato de estrôncio fossem solubilizados. A resina obtida foi diluída em água e as amostras foram então

mergulhadas nesta solução e condicionadas em um dessecador sob vácuo por 5 minutos, fazendo com que bolhas residuais fossem expulsas da amostra cerâmica. Após solubilização, as amostras foram secas em temperatura ambiente por 24 horas e depois foram colocadas em uma estufa a 110°C por mais 24 horas. Posteriormente, foram enviadas para a calcinação, conforme o ciclo descrito na Figura 22. Durante a calcinação, todos os elementos orgânicos são removidos, deixando somente um filme fino de óxido do cátion metálico.

O produto resultante esperado desta calcinação é o óxido de estrôncio na forma de um pó. A evolução deste precursor polimérico até o óxido final foi monitorada por calorimetria diferencial exploratória (DSC, Setaram Setsys Evolution). Os pós obtidos pela primeira e segunda rota foram também caracterizados quanto a sua área superficial BET (Micromeritics, Gemini VII), conforme realizado por Pereira e Gouvea (2002), utilizando o gás nitrogênio como adsorvedor. As amostras impregnadas por estas rotas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, CamScan 3200).

### 3.4 Avaliação da permeabilidade das cerâmicas macroporosas

Após impregnação das amostras cerâmicas com as soluções aquosas apresentadas na seção 3.3, estas foram avaliadas quanto à permeabilidade de fluidos utilizando a equação de Forchheimer para fluidos compressíveis, conforme a equação 5.

$$\frac{P_e^2 - P_s^2}{2 \cdot P_s \cdot L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (5)$$

As pressões  $P_e$  e  $P_s$  são as pressões absolutas de entrada e saída do gás utilizado no teste, que neste caso é o próprio ar. A dimensão  $L$  corresponde à espessura da amostra,  $\mu$  e  $\rho$  são respectivamente a viscosidade dinâmica e a densidade do ar,  $v_s$  é a velocidade, isto é, o fluxo volumétrico dividido por unidade de área. As constantes  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes denominadas Darciana e não-Darciana. O segundo termo da equação 5 é o termo inercial, que torna-se significativo com fluxos de alta velocidade.

O equipamento utilizado para medição da permeabilidade consiste de um suporte para a amostra cerâmica, conectado a um compressor de ar. As amostras cilíndricas tiveram suas laterais previamente seladas com fita de teflon, de modo a permitir fluxo do ar somente na direção entrada-saída (axial). A velocidade do ar foi variada entre 0 e 0,822 m/s, utilizando uma válvula associada a um rotâmetro. Um manômetro digital foi utilizado para medir a

pressão antes e após a amostra. Seguindo este procedimento, uma curva do termo  $(P_e^2 - P_s^2)/2 \cdot P_s \cdot L$  em função da velocidade do ar foi obtida, de modo a ajustar os valores de  $k_1$  e  $k_2$  na equação de Forchheimer. O esquema do equipamento é mostrado na Figura 23.

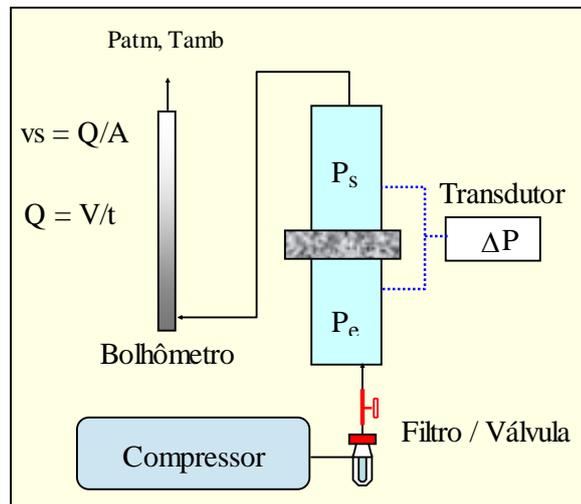


Figura 23 - Esquema de equipamento utilizado para determinação dos coeficientes de permeabilidade utilizando fluidos gasosos.

Fonte: Autor.

As amostras impregnadas foram testadas em duplicata e um par adicional de amostras não impregnadas foi avaliada com a finalidade de comparação. A massa e o volume aparente de todas as amostras foi medida antes e depois da deposição, de modo a verificar sua influência na densidade aparente e porosidade.

### 3.5 Projeto e construção do reator protótipo

A ideia inicial para esta tese foi conceber um reator de fluxo em pistão ou reator de fluxo pistonado, onde o álcool metílico e o óleo de soja são misturados e bombeados até a entrada do reator. O catalisador, neste caso o óxido de estrôncio, foi imobilizado por toda superfície de um suporte celular cerâmico. Apesar de este tipo de reator permitir a produção com fluxo contínuo, o reator foi utilizado em um sistema fechado, baseado no conceito típico de um reator perfeitamente agitado.

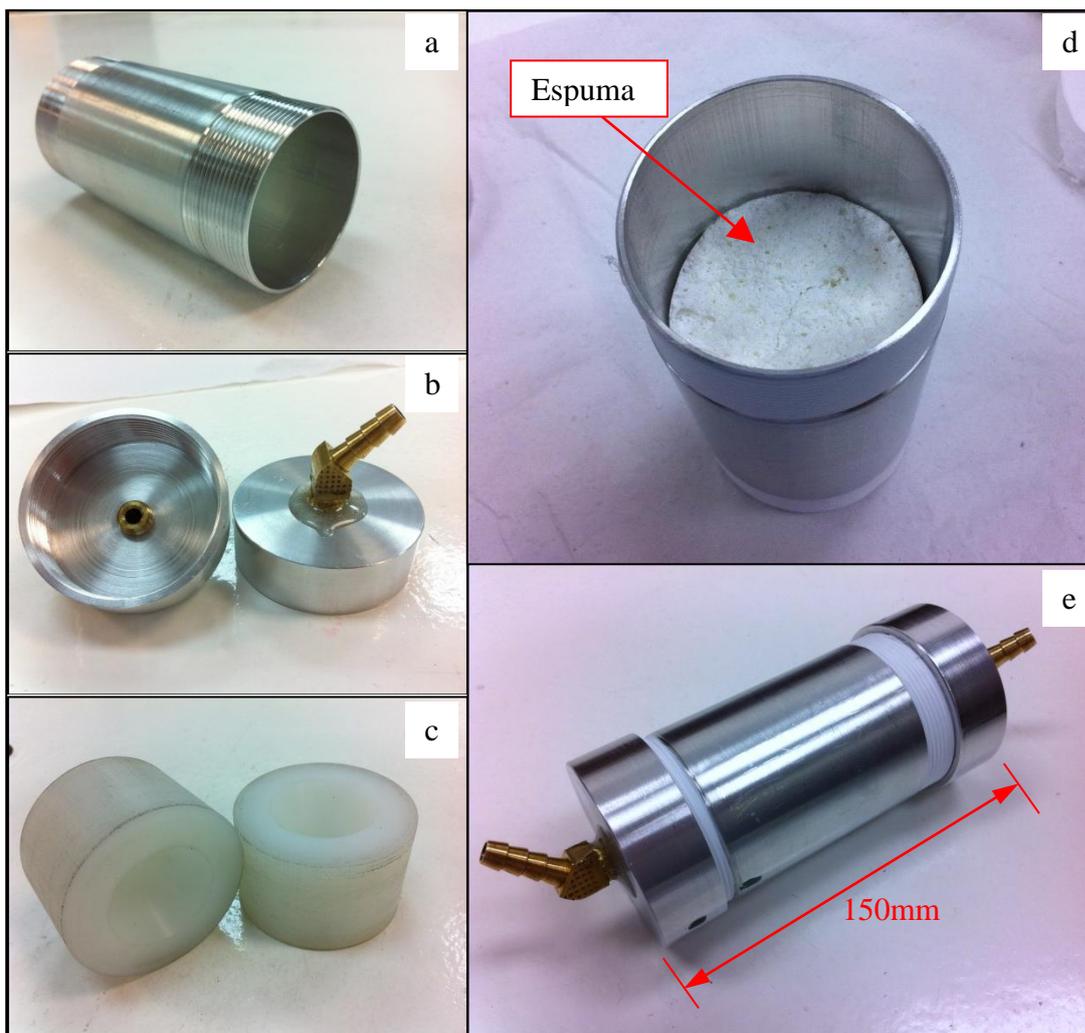


Figura 24 - Detalhes do reator protótipo durante seu processo de montagem. a) tubo de alumínio utilizado como corpo; b) tampas com *nipples* já instalados; c) buchas de teflon, servindo como imobilizador da cerâmica celular; d) montagem parcial, com a cerâmica celular já instalada no interior do reator; e) montagem final, com tampas já instaladas.  
Fonte: Autor.

O corpo deste reator foi construído em alumínio extrudado, com diâmetro externo 50mm e espessura de parede de 2mm. O comprimento total foi selecionado para abrigar um elemento cerâmico de diâmetro 46mm e comprimento 36mm, além de duas buchas espaçadoras de teflon, que servem para direcionar o fluxo e garantir que este elemento cerâmico não mova quando houver diferença de pressão durante o bombeamento. As tampas foram feitas de alumínio, com rosca do tipo cônica para vedação do sistema, e um *nipple* de latão foi colocado em cada tampa, para conectar as mangueiras de silicone do sistema. A Figura 24 mostra os componentes e o conjunto montado do reator.

O sistema completo é fechado, ou seja, composto do reator de alumínio extrudado explicado anteriormente, uma bomba e um recipiente onde os reagentes ficam armazenados, servindo como reservatório para sucção da bomba e retorno do fluido que passa pelo reator. A

bomba utilizada para bombear a mistura de álcool metílico e óleo de soja através do reator foi do tipo peristáltico (Provitec, AWG-5900A), com controle digital da vazão. O recipiente utilizado foi um balão de 1000mL com 3 bocas, utilizando um condensador de refluxo de modo a evitar a evaporação do álcool metílico, ainda evitando o aumento da pressão de vapor. Tanto o recipiente quanto o reator ficaram imersos em um banho de água com temperatura controlada. A Figura 25 mostra o sistema montado e pronto para funcionamento.

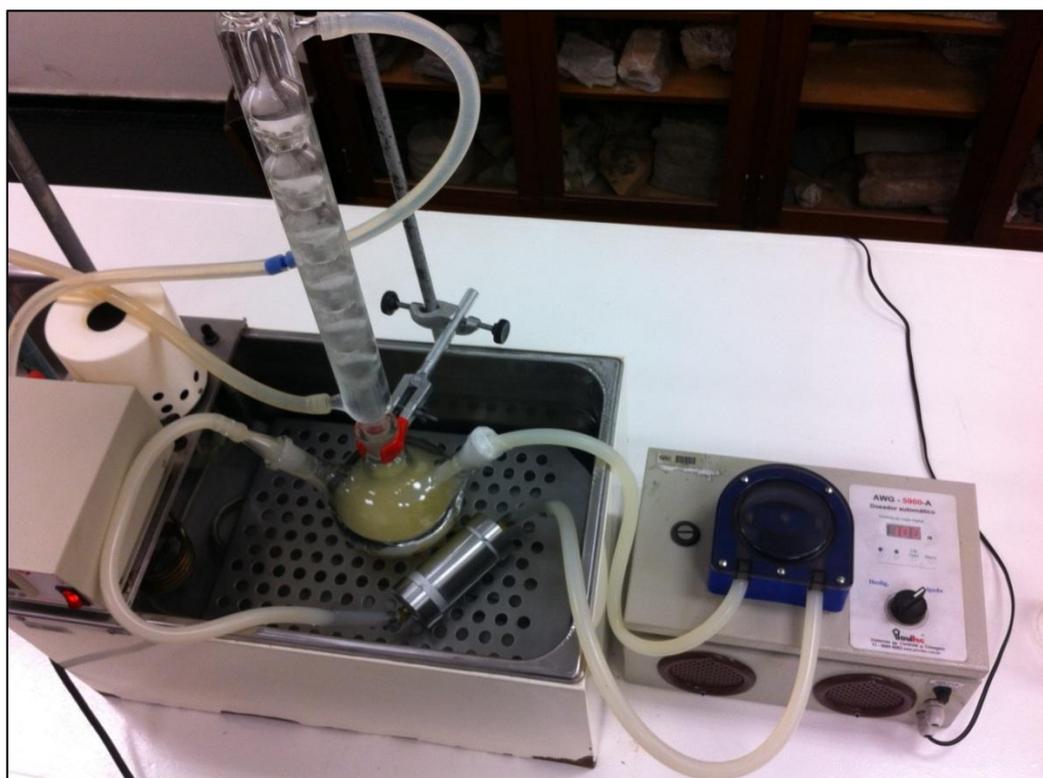


Figura 25 - Sistema completo do reator protótipo montado antes do início do experimento.  
Fonte: Autor.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Avaliação da efetividade do óxido de estrôncio na transesterificação de biodiesel

De modo a comprovar a efetividade do óxido de estrôncio na transesterificação de biodiesel, foi executada uma série de experimentos em um reator perfeitamente agitado (PFA) utilizando óxido de estrôncio de alta pureza (Sigma-Aldrich, 99,9%). O efeito da temperatura reacional ( $X_t$ ) e do percentual em peso de catalisador ( $X_c$ ) no meio reacional foram estudados com relação ao percentual de conversão dos reagentes em metil-ésteres ( $Y_0$ ). A Tabela 2 apresenta os compostos identificados nos ensaios de cromatografia gasosa e o percentual de conversão observado é sumarizado na Tabela 3.

Tabela 2 - Compostos-padrão identificados em ensaios de cromatografia gasosa

	Laurato de metila [%]	Miristato de metila [%]	Palmitato de metila [%]	Linoleato de metila [%]	Linoleato de metila [%]	Oleato de metila [%]	Estearato de metila [%]	Total [%]
Teste 1	0	0	0	50,93	0	1,61	3,50	56,04
Teste 2	0	0	0	49,90	0	2,61	3,21	55,72
Teste 3	0	0	0	47,29	0,74	2,46	2,36	52,85
Teste 4	0	0	0	51,79	0	1,68	3,43	56,91
Teste 5	0	0	0	50,43	0	1,71	3,36	55,50
Teste 6	0	0,41	0	45,13	0,40	1,41	3,04	50,39
Teste 7	0	0	0	50,26	2,07	2,56	1,38	56,26
Teste 8	0	0	0	51,04	0,81	2,59	3,07	57,51
Teste 9	0	0	0	51,81	0,96	2,85	2,92	58,54

Fonte: Autor.

Tabela 3 - Percentual de conversão obtido nas diferentes condições de síntese.

Teste	T[°C]	%SrO	$Y_0$ [%]
1	46	1,5	56,04
2	46	2,75	55,72
3	46	4	52,85
4	50	1,5	56,91
5	50	2,75	55,50
6	50	4	50,39
7	53	1,5	56,26
8	53	2,75	57,51
9	53	4	58,54

Fonte: Autor.

Estes resultados foram então ajustados em um modelo de 3ª ordem, mostrando que o intervalo de confiança era significativo e que a soma dos erros quadráticos permaneceu em um valor mais baixo quando comparado com outros modelos (quadrático) propostos previamente. Por este motivo, o modelo da equação 6 foi considerado como representativo. A Figura 26 mostra os resultados experimentais e preditos pelo modelo da equação 6.

$$Y = -0.7336575.Xt.Xc^2 + 0.0750994Xt^2.Xc + 0,00370327Xt^2.Xc^2 + 0.064660681Xt.Xc^3 - 0.00092687Xt^3.Xc \quad (6)$$

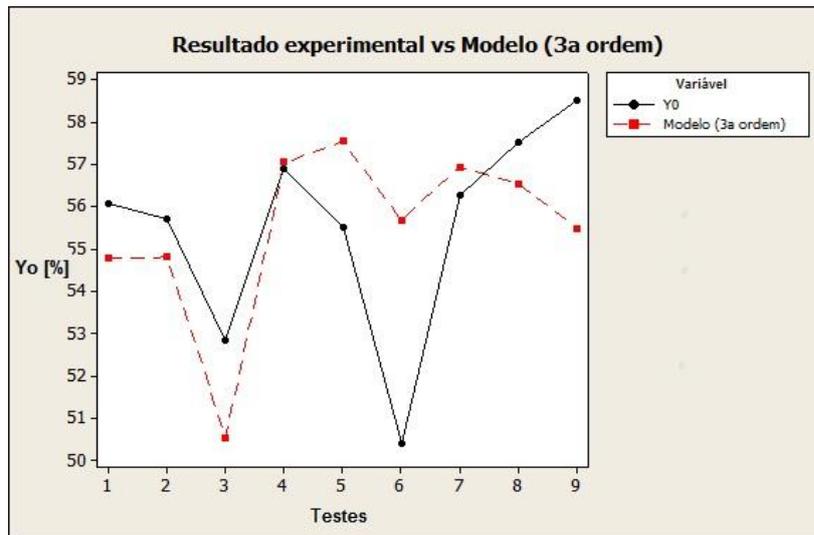


Figura 26 - Resultados experimentais vs modelo (3a ordem)  
Fonte: Autor.

Os detalhes da análise estatística para o modelo de terceira ordem estão mostrados na Tabela 4.

Número de experimentos	9	
Teste de significância:		
Nível	95%	
Erro médio quadrático	50,281	
SQ <sub>t</sub>	48,895	
MQ <sub>t</sub>	6,112	
t-student	0,0667	
	-0,7248	0,7426
	0,0757	0,0745
Intervalo de confiança para coeficientes do modelo	0,0039	0,0035
	0,0653	0,0640
	-0,0009	-0,0009

Fonte: Autor.

A análise estatística foi feita considerando 95% de confiança na predição do modelo. Observou-se um intervalo de confiança estreito, os quais se tornam significativos para cada um dos termos da equação 6, além de teste t-student com valor 0,0667 o qual é baixo, comprovando a significância deste modelo. A soma dos erros quadráticos e o erro quadrático médio apresentaram um valor mais baixo quando comparados com outros modelos quadráticos avaliados, mostrando que a opção pelo modelo de terceira ordem é a melhor.

A superfície de resposta do modelo de 3ª ordem é exibida na Figura 27. Este modelo de superfície de resposta indica a melhor condição para a produção de biodiesel, dentro do domínio especificado nos experimentos, tempo reacional de 1 hora e proporção molar metanol/óleo constante, de 10:1. O ponto ótimo para a maior percentual de conversão corresponde à temperatura de 53°C e concentração de catalisador em torno de 1,5%. De modo geral, temperaturas reacionais mais baixas, associadas à maior concentração de catalisador, produziram uma menor quantidade de metil-ésteres. A concentração de catalisador apresentou melhor resultados quando seu valor variou entre 1,5% e 2,75% em peso.

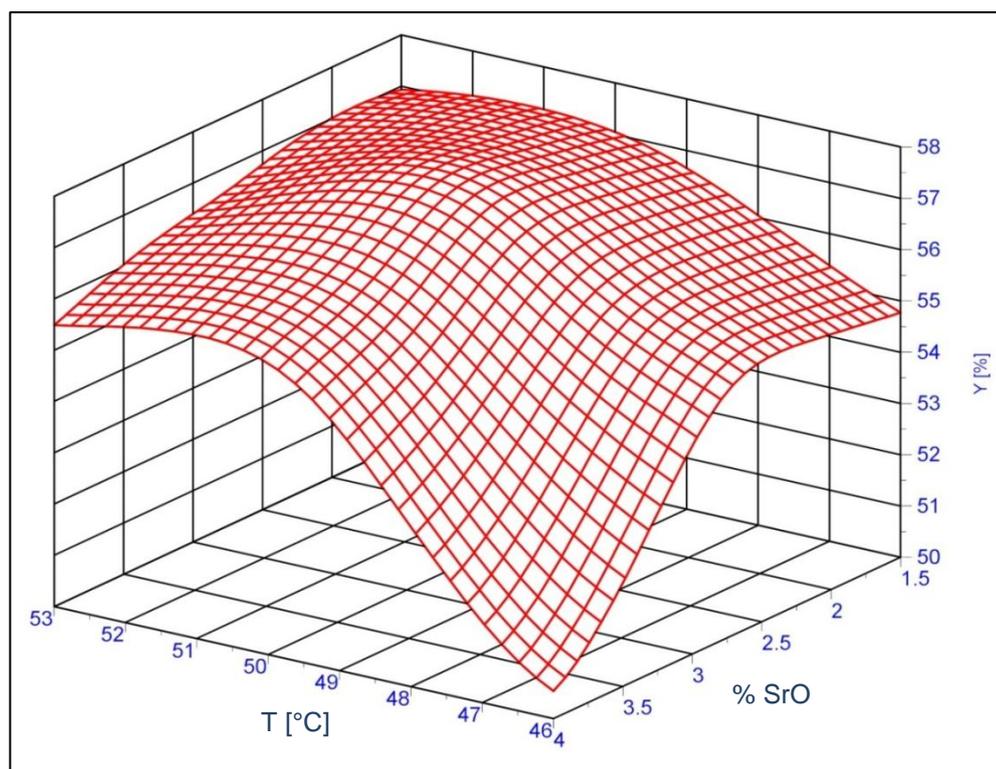


Figura 27 - Superfície de resposta para modelo de terceira ordem obtido, mostrando a taxa de conversão (Y) em função da temperatura e concentração de SrO.

Fonte: Autor.

Quando comparado com o trabalho de Liu et al. (2007), a reação de transesterificação do metanol e óleo de soja atingiu taxas de conversão em torno de 95% quando utilizado

tempo reacional de 30 minutos, o que demonstra resultado melhor do que valores encontrados no experimento desta seção. No entanto, o autor recomendou que a razão molar de metanol para óleo deve ser de 12:1, o óxido de estrôncio deve ser adicionado em 4% em peso e a temperatura deve ficar em torno dos 65°C, mas no nosso caso, foi utilizada razão molar de metanol para óleo de 10:1 e temperatura variou entre 46°C e 53°C.

A saponificação foi um efeito indesejado que inibiu a separação de ésteres do glicerol, diminuindo a conversão em metil-ésteres. A saponificação ocorreu principalmente em altas temperaturas reacionais combinadas com altas concentrações de catalisador. Apesar de todos os esforços para evitar um ambiente úmido, ou até mesmo a migração de umidade para dentro do reservatório do reator, o óxido de estrôncio mostrou-se altamente higroscópico, o que requer tratamento especial, bem como um local apropriado para a transesterificação, com baixa umidade do ar. Para diminuir a saponificação, o óleo de soja deve ser pré-tratado para reduzir o conteúdo de ácidos graxos livres e água.

#### 4.2 Produção de cerâmicas macroporosas por espumação direta seguida de gelificação

Após dispersar homogeneamente os reagentes adicionados na espuma e finalmente despejar em um béquer, a reação de gelificação é concluída após 10 minutos. Então, com a gelificação total, a amostra pode ser removida do béquer com forma final próxima a um cilindro, conforme Figura 28.

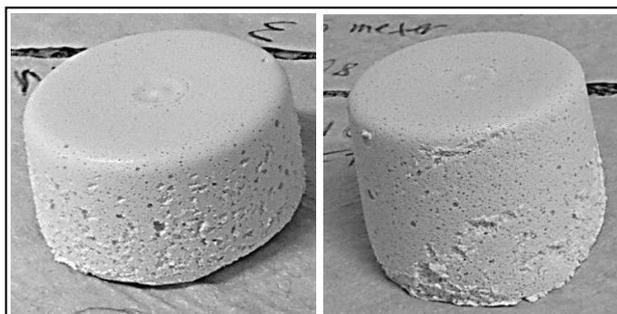


Figura 28 - Corpos de alumina gelificada antes do processo de secagem.

Fonte: Autor.

A cinética de gelificação depende de diversos fatores tais como: temperatura ambiente, presença de oxigênio na atmosfera dentro da *glove box*, quantidade de iniciador, razão iniciador/catalisador e pela concentração de sólidos na suspensão. Deste modo, o processo torna-se complexo, já que é necessário controlar todas estas condições ao mesmo tempo.

A produção de cerâmicas macroporosas necessitou de diversos testes até que se obtivesse sucesso. Os primeiros lotes não foram bem sucedidos, pois as bolhas coalesciam e assim a espuma formada não permanecia estável por tempo suficiente até que a gelificação ocorresse. A causa foi o vazamento de gases de dentro da *glove box*, que não estava completamente selada, permitindo a entrada de oxigênio. Após correção deste problema com o reforço da vedação, houve uma melhora no desempenho da gelificação, diminuindo também o consumo do gás nitrogênio. O uso de um sensor de oxigênio no interior da *glove box* poderia ser útil para manter a concentração de oxigênio em níveis suficientemente baixos (<0,5%), conforme explica Ortega (2002).

Outro problema que também atrapalhou o desenvolvimento destas espumas cerâmicas foi o fato de a maioria destas apresentarem trincas durante o processo de sinterização. Para contornar este problema, foi alterado o tipo de béquer utilizado como forma para as espumas cerâmicas, mudando assim o formato destas amostras. O tempo pelo qual cada uma destas amostras permaneceu em ambiente seco, com temperatura controlada, ajudou a minimizar a formação de trincas, já que a água presente nesta cerâmica a verde foi removida de modo mais lento, conseqüentemente deixando uma menor quantidade de água em sua estrutura a ser removida durante a sinterização. Sugere-se que estudos adicionais sejam feitos, com outros sistemas de monômeros ou em condições mais controladas de concentração de oxigênio, visando melhorar o comportamento da peça durante a secagem, reduzindo-se a formação de trincas.

### 4.3 Formação de um filme de óxido de estrôncio sobre o suporte cerâmico

A equação 7 corresponde à reação química de oxidação do nitrato de estrôncio, o reagente utilizado nesta seção. Levando-se em conta a massa atômica de cada um dos elementos químicos, esta reação apresenta rendimento de 49% da massa de nitrato de estrôncio que é convertida em óxido de estrôncio.



Os produtos da calcinação da resina Pechini foram avaliados quanto a sua área superficial BET, utilizando nitrogênio como gás a ser adsorvido, obtendo resultado de 6,18

m<sup>2</sup>/g. O mesmo foi feito com os produtos da calcinação do nitrato de estrôncio em grânulos, com resultado de 8,50 m<sup>2</sup>/g.

Levando-se em consideração que o estrôncio aparece na forma de um óxido, o qual é essencial para o seu propósito como catalisador heterogêneo para transesterificação, o próximo passo é a avaliação da impregnação na cerâmica macroporosa produzida. Conforme pode ser visto na Figura 29, as soluções aquosas de nitrato de estrôncio puro, com 20% e 10% de concentração, apresentaram fechamento dos poros, o que é um efeito indesejado quando a aplicação desta cerâmica macroporosa irá envolver o transporte de fluidos.

Apesar do entupimento dos poros com maiores concentrações de nitrato de estrôncio, a solução de 5% de nitrato de estrôncio apresentou poros parcialmente fechados e uma estrutura lamelar, o que provê maior área superficial formada na superfície da cerâmica macroporosa. Esta estrutura lamelar é teoricamente formada somente pelo óxido de estrôncio, o que pode ser visto como uma vantagem para sua aplicação em um sistema de reator catalítico. Levando-se em consideração que mesmo com a concentração de 5% foi possível recobrir completamente a superfície do suporte celular com o óxido de estrôncio, os próximos experimentos deste trabalho avaliaram uma concentração menor do que 5% em peso de Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, além da análise da impregnação de amostras cerâmicas com a solução aquosa da resina Pechini.

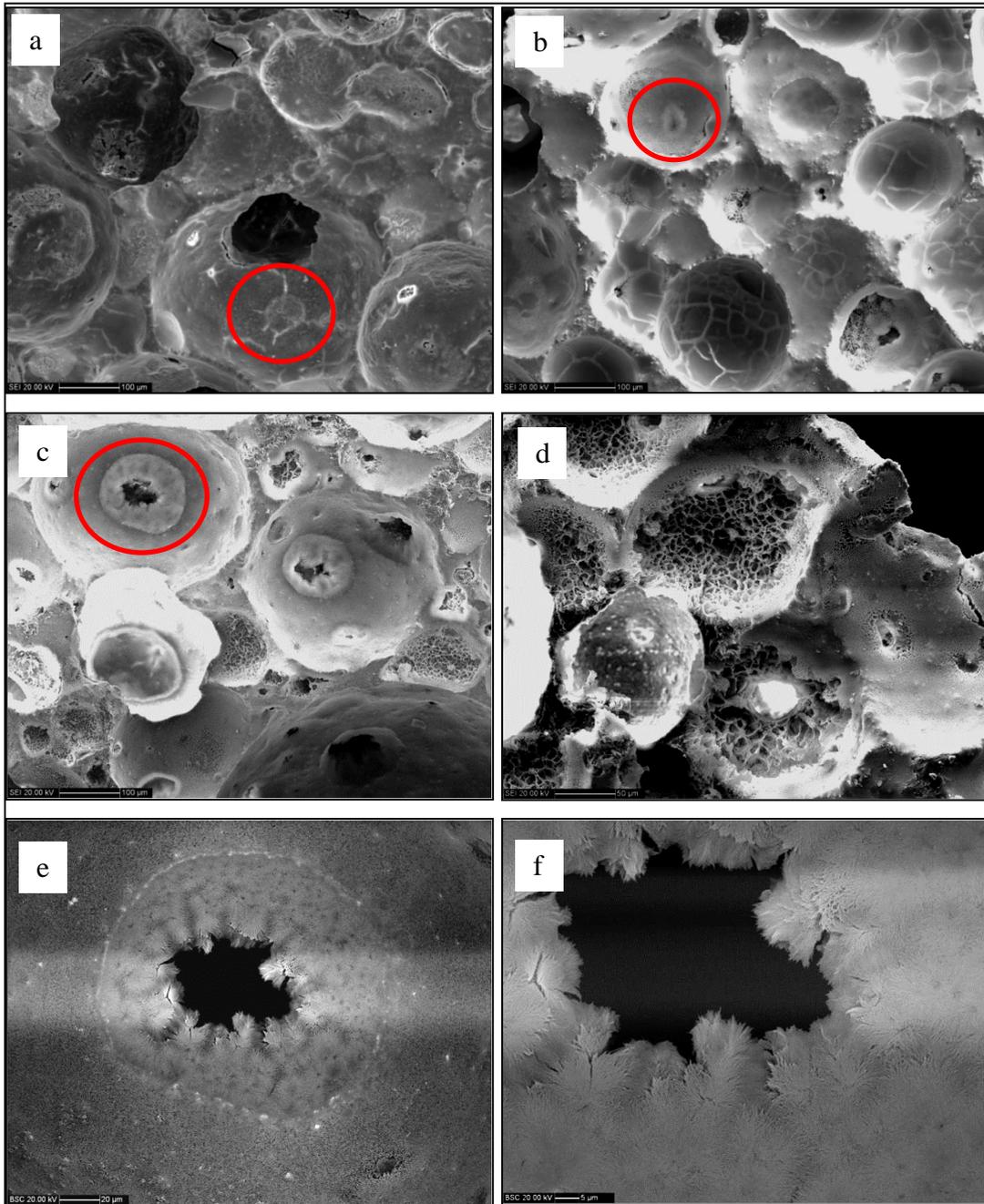


Figura 29 - Calcinação de solução de nitrato de estrôncio puro em cerâmica celular: a) 20% em peso de nitrato de estrôncio apresentou poros fechados; b) 10% em peso com poros fechados e camada trincada devido à grande espessura depositada; c) 5% em peso, com fechamento parcial, sem observação de trincas; d) 5% em peso, estrutura alveolar formada provavelmente apresentará alta área superficial; e) Detalhe de um poro parcialmente fechado, ampliação da foto c; f) ampliação da foto e. Fonte: Autor

Para a determinação do rendimento da resina Pechini descrita na seção 3.2, esta foi caracterizada por calorimetria diferencial exploratória (DSC) e Análise termogravimétrica (TGA), a uma taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , até uma temperatura de  $1500^{\circ}\text{C}$ . A Figura 30 mostra o resultado obtido.

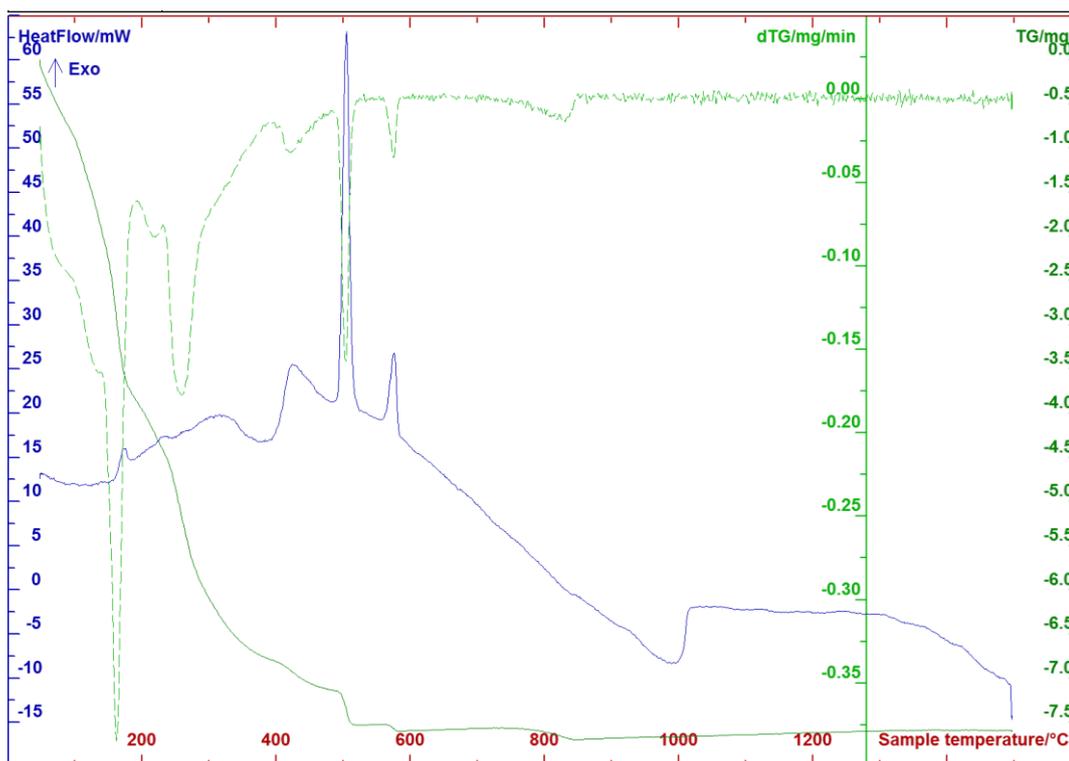


Figura 30 - DSC até 1500°C, com taxa de 5°C/min, para resina do método Pechini.  
Fonte: Autor.

Nota-se uma perda de massa de aproximadamente 50% até a temperatura de 200°C, correspondente à evaporação da água. Por volta de 500°C o material já perdeu praticamente toda a massa, correspondente à pirólise do material orgânico. Picos exotérmicos entre 400°C e 600°C revelam a queima do material orgânico nesta faixa de temperatura. Por fim, o material sofre ainda uma pequena perda de massa por volta de 800-850°C, provavelmente relacionada à decomposição do carbonato de estrôncio, formado durante a síntese da resina. Acima desta temperatura, nenhuma transformação significativa foi observada.

O rendimento da resina, após o ciclo completo de aquecimento, foi de 10,66% em massa, isto é, para cada 100g desta resina, apenas restarão 10,66g de óxido de estrôncio após a calcinação. Deve-se ressaltar que este valor leva em consideração a quantidade de água acrescentada durante a síntese da resina, a qual é difícil de ser controlada. Desta forma, a cada nova síntese de resina, uma nova análise termogravimétrica deverá ser feita para determinar o seu rendimento.

Para a impregnação das amostras cerâmicas com as soluções aquosas de resina Pechini e de nitrato de estrôncio puro, calculou-se para que estas tenham o mesmo valor resultante de massa de óxido de estrôncio. Para a primeira rota, com uma solução aquosa de nitrato de estrôncio puro, as concentrações determinadas foram 5% e 1% em peso, em uma massa total de 30g. Isto significa que após a calcinação, a massa esperada de óxido de estrôncio seja

respectivamente 0,735g e 0,147g. Para o caso da impregnação com solução aquosa da resina Pechini, de modo a igualar a massa resultante formada de óxido de estrôncio, as concentrações necessárias foram respectivamente 22,98% e 4,6% em massa, conforme mostra a Tabela 5. Finalmente, após solubilizar a resina e o nitrato de estrôncio com as concentrações mencionadas anteriormente, as amostras cerâmicas obtidas a partir do procedimento descrito na seção 3.2, foram calcinadas. Estas amostras foram separadas em 5 grupos de controle: recobrimento com solução aquosa de nitrato de estrôncio 5% e 1%, recobrimento com solução aquosa de resina Pechini 22,98% e 4,6% e amostras sem qualquer tipo de recobrimento para serem usadas como referência. Tanto as amostras recobertas quanto as amostras sem qualquer tipo de recobrimento foram feitas em duplicata.

Tabela 5 - Massa resultante de SrO após calcinação.

	Massa resultante de SrO após calcinação
Nitrato de estrôncio, 5% em peso	0,735g
Nitrato de estrôncio, 1% em peso	0,147g
Pechini, 22,98% em peso	0,735g
Pechini, 4,6% em peso	0,147g

Fonte: Autor.

As imagens da Figura 31 mostram que a distribuição de tamanho dos poros e morfologia é similar para todas as amostras. Os poros são altamente conectados por aberturas em suas paredes, as quais favorecem o fluxo fluido através da estrutura cerâmica. Através de ampliações nas imagens é possível observar a formação da microestrutura, com aspecto granular. O filme de óxido de estrôncio, possivelmente em escala nanométrica, não é visível em nenhuma das imagens do MEV, apesar da imagem 3b, referente à amostra 3, tem aparência mais suave e homogênea que das outras amostras.

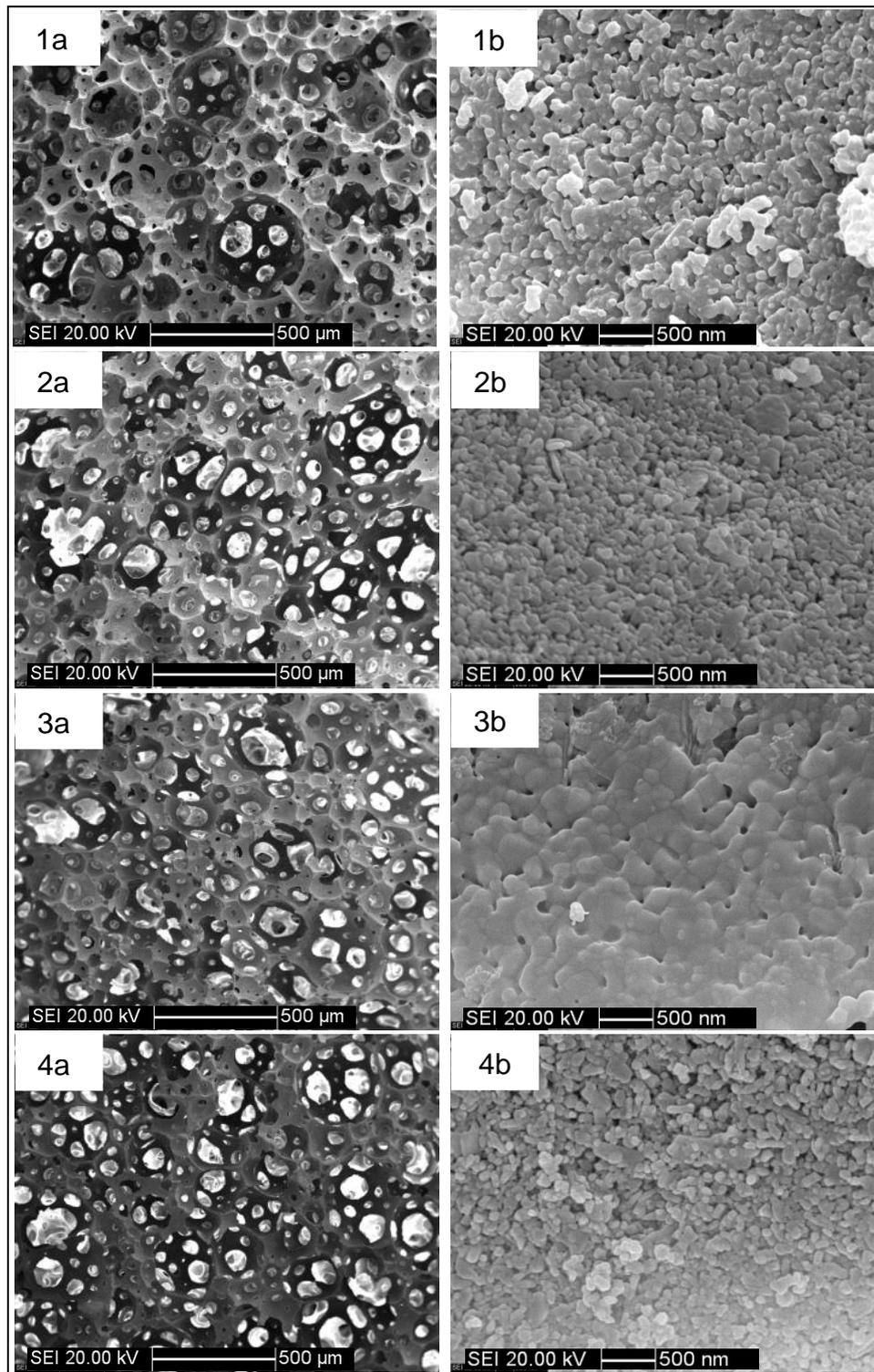


Figura 31 - Imagens de MEV para amostras recobertas, utilizando soluções aquosas. 1) Nitrato de estrôncio 5% em peso; 2) Nitrato de estrôncio 1% em peso; 3) Pechini 22,98% em peso; 4) Pechini 4,6% em peso.

Fonte: Autor.

Átomos de estrôncio puderam ser detectados através de análise EDS em todas as amostras, com exceção da amostra 3, conforme mostra Tabela 6. A maior concentração de estrôncio foi encontrada na amostra 1, recobertas em solução aquosa com 5% em peso de nitrato de estrôncio. Ainda assim, a presença do elemento químico estrôncio não garante que toda a superfície cerâmica está recoberta com óxido de estrôncio, já que pode haver compostos intermediários associados com a alumina, ou até mesmo carbonatos.

Tabela 6 - Resultado de análise EDS para amostras recobertas com soluções aquosas de nitrato de estrôncio (5% e 1% em peso) e Pechini (22,98% e 4,6% em peso).

Amostra 1: Nitrato de estrôncio, 5% em peso				Amostra 3: Pechini, 22,98% em peso			
Elemento	% peso	Desvio padrão	% atômico	Elemento	% peso	Desvio padrão	% atômico
C	17,59	2,31	26,02	C	17,87	1,9	25,58
O	51,06	1,58	56,69	O	52,4	1,32	56,32
Al	24,01	0,77	15,81	Al	27,8	0,72	17,72
Sr	7,34	0,38	1,49	Sr	1,94	0,23	0,38
Total	100			Total	100		

Amostra 2: Nitrato de estrôncio, 1% em peso				Amostra 4: Pechini, 4,6% em peso			
Elemento	% peso	Desvio padrão	% atômico	Elemento	% peso	Desvio padrão	% atômico
C	14,01	1,88	20,76	C	18,32	2,35	26,02
O	49,69	1,19	55,29	O	51,8	1,6	55,24
Al	36,3	0,88	23,95	Al	29,53	0,93	18,67
Total	100			Sr	0,36	0,25	0,07
				Total	100		

Fonte: Autor.

A produção de óxido de estrôncio através das rotas descritas na seção 3.3 gerou dúvida quanto à conversão completa em óxido de estrôncio. Os testes realizados não puderam determinar com precisão se o estrôncio presente nas amostras era associado ao oxigênio, formando óxido de estrôncio, ou se havia carbonatos ou nitratos deste metal.

#### 4.4 Avaliação da permeabilidade das cerâmicas macroporosas

A Figura 32 mostra a massa e a densidade antes e após a impregnação. As amostras 1 e 2 são com a solução aquosa de nitrato de estrôncio, com concentração de 5%; amostras 3 e 4 são com concentração de 1%; amostras 5 e 6 são com a solução aquosa da resina Pechini, com concentração de 22,98%; amostras 7 e 8 são com concentração de 4,6%; as demais são amostras de referência, sem impregnação. Como esperado, as amostras com soluções aquosas de maiores concentrações apresentaram um pequeno aumento em sua massa. Por outro lado, amostras impregnadas com soluções de menor concentração apresentaram variação negativa na massa, que pode ser atribuída às perdas de material cerâmico durante manejo e processo de impregnação.

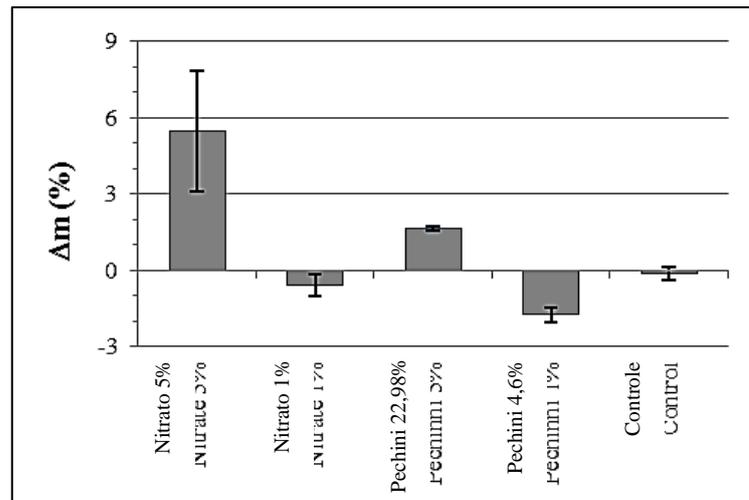


Figura 32 – Resultados de variação da massa das amostras para cada grupo de controle.  
Fonte: Autor.

A porosidade das amostras foi quantificada antes e depois da impregnação. Nota-se que não houve influência significativa da impregnação na porosidade das amostras. De modo geral, a porosidade ficou entre 94 e 95%, conforme Figura 33.

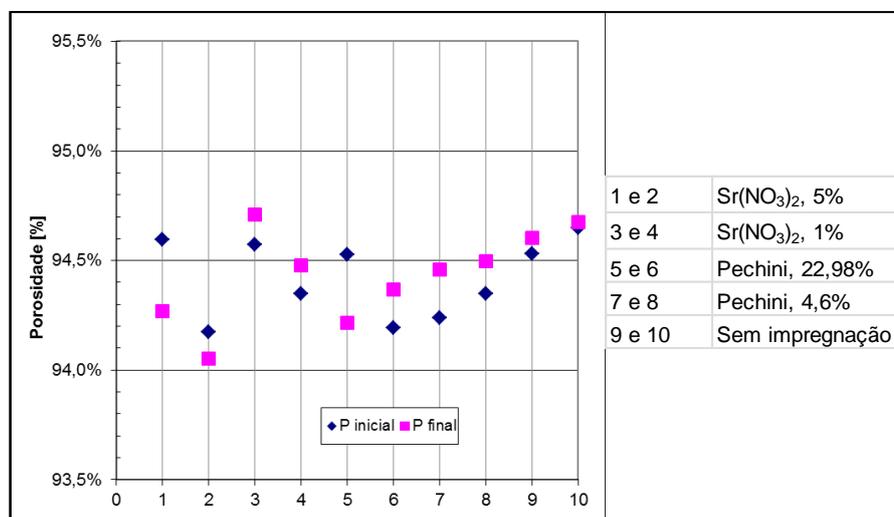


Figura 33 - Porosidade inicial e final das amostras do grupo de controle.  
Fonte: Autor.

O efeito das diferentes condições de impregnação nas constantes de permeabilidade está representado na Figura 34. Todas as amostras permaneceram dentro da mesma faixa para ambas constantes de permeabilidade e mostrando que a permeabilidade do sistema não foi influenciada de forma significativa após a impregnação. O valor médio da constante  $k_1$  variou entre  $3,32 \cdot 10^{-9}$  e  $3,39 \cdot 10^{-9}$  e para a constante  $k_2$  variou entre  $2,9 \cdot 10^{-4}$  e  $4,2 \cdot 10^{-4}$ .

A Figura 35, mostra os valores observados das constantes de permeabilidade quando comparados com dados coletados de diversas cerâmicas celulares em literatura de referência de Innocentini, Sepulveda e Ortega (2005). Todas as amostras estão agrupadas próximas aos mesmos valores da curva média, confirmando que não houve qualquer desvio na relação entre as constantes. Este fator é decisivo para a construção do reator protótipo, já que uma perda de carga significativa levaria o projeto a considerar uma bomba mais potente para permitir a correta circulação dos fluidos.

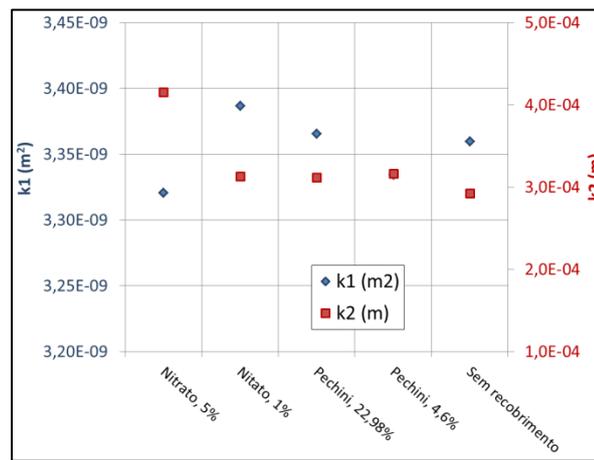


Figura 34 - Constantes de permeabilidade para cada uma das amostras.  
Fonte: Autor.

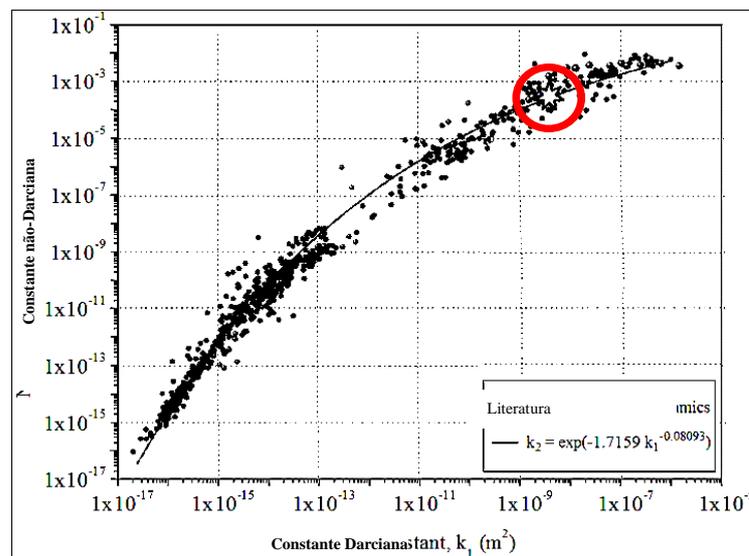


Figura 35 - Constantes de permeabilidade observadas, em comparação com literatura de referência.

Fonte: Autor “adaptado de” Innocentini, Sepulveda e Ortega, 2005.

#### 4.5 Projeto e construção do reator protótipo

Após construção e montagem do reator protótipo, foi iniciado o experimento, com temperatura controlada eletronicamente em 53°C, que foi determinado como melhor condição na seção 4.1, e tempo total de reação previsto em 3 horas. A coleta de amostras ocorreu a cada 30 minutos, durante 3 horas. O controle eletrônico de vazão da bomba peristáltica permaneceu no valor máximo durante todo experimento, exceto durante a coleta das amostras, que a vazão era reduzida até zero para possibilitar coleta em frasco adequado e reconectar a mangueira de retorno ao reator.

A Tabela 7 apresenta os principais compostos identificados nos ensaios de cromatografia gasosa. O percentual de conversão observado em cada um dos testes, considerando todos os metil-ésteres obtidos, é sumarizado na Figura 36.

Tabela 7 - Compostos-padrão identificados em ensaios de cromatografia gasosa

	Laurato de metila	Miristato de metila	Palmitato de metila	Linoleato de metila	Linoleneato de metila	Oletato de metila	Estearato de metila	Total
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Teste 1	12,89	0	1,97	2,56	3,50	6,21	0,66	27,79
Teste 2	40,11	1,13	3,20	5,69	5,89	10,34	1,27	67,62
Teste 3	18,23	0,65	4,16	4,30	8,55	16,24	1,69	53,82
Teste 4	28,25	0,85	3,51	4,33	7,03	13,03	0,85	57,84
Teste 5	13,72	0,33	2,23	57,75	5,04	9,04	2,58	90,68

Fonte: Autor.

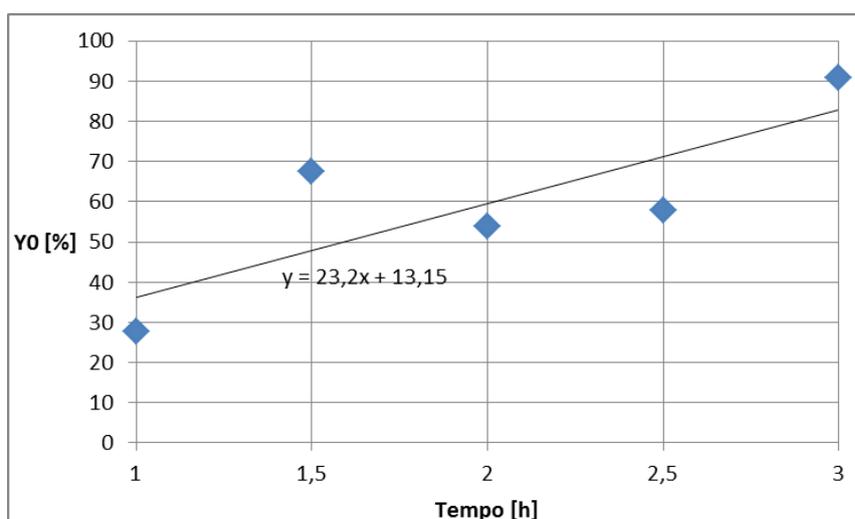


Figura 36 - Percentual de conversão obtido nas diferentes condições de tempo.

Fonte: Autor.

O percentual de conversão obtido neste sistema de reator protótipo ultrapassou os valores esperados. Conforme apresentado na seção 4.1, a reação com óxido de estrôncio puro, com 1 hora de tempo reacional, não obteve valores maiores que 58% de conversão, ainda que prejudicada por formação de sabão. No caso do reator protótipo, com apenas 1 hora de experimento já foi percebido conversão em torno de 30% que foi aumentando gradativamente até atingir aproximadamente 90% após 3 horas. Não foi observado qualquer indício de saponificação no sistema do reator protótipo, o que pode ser devido à eventual formação de fases intermediárias entre a alumina e o óxido de estrôncio,  $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SrO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  como mostrado na Figura 37, culminando em um sistema com pH menos básico. Os valores de conversão estão próximos daqueles apresentados por Liu et al. (2007), porém obtidas em condições de teste diferentes.

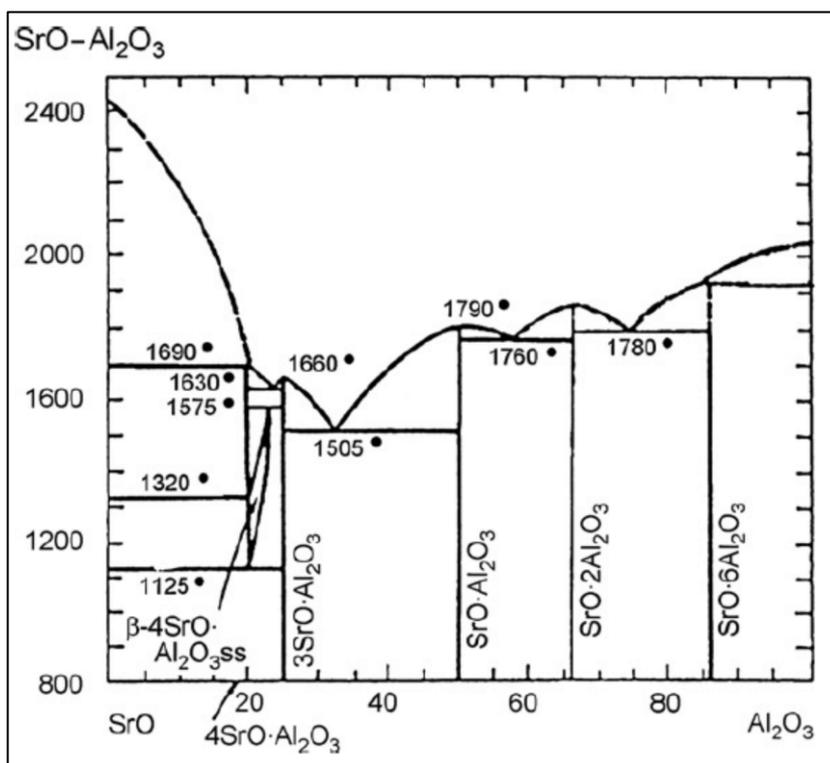


Figura 37 - Diagrama de fase do sistema  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
Fonte: Vishista e Gnanam, 2009, p. 78.

Foi observado que não houve qualquer remoção de material proveniente da cerâmica celular e de seu filme de catalisador, já que todas as amostras apresentavam aspecto límpido. O experimento foi executado uma única vez, devendo ser reproduzido em diferentes condições, tanto de recobrimento do suporte celular, quanto de temperatura e proporção óleo/metanol. Deve-se destacar que a cada novo experimento a cerâmica celular deve ser

calcinada para eliminar os compostos orgânicos presentes, deixando a cerâmica porosa livre destes resíduos. Devido ao procedimento de coleta, durante o qual a bomba peristáltica era desligada por alguns segundos, além do fato do reator protótipo não possuir agitação no reservatório dos reagentes (álcool metílico e óleo de soja), é possível que as amostras fossem coletadas quando já havia um princípio de separação de fases, podendo introduzir algum desvio no resultado.

Apesar da variação encontrada nas amostras colhidas entre 1,5h e 2,5h, o reator protótipo proposto teve boa eficácia na transesterificação de óleo de soja e álcool metílico, abrindo então uma nova linha de pesquisa para produção de biodiesel através de catálise heterogênea. Este reator protótipo pode ser utilizado como referência para futuros estudos, analisando outras condições de teste, tais como temperatura reacional, volume da cerâmica celular, quantidade de catalisador, entre outros, com potencial para ser otimizado e utilizado em processos industriais.

## 5 CONCLUSÕES

Este estudo apresentou o desenvolvimento de um sistema reator do tipo fluxo pistonado, constituído de um suporte macroporoso de alumina, utilizando óxido de estrôncio como catalisador heterogêneo, depositado em sua superfície para transesterificação de biodiesel através de catálise heterogênea. O uso do óxido de estrôncio como catalisador heterogêneo sobre a transesterificação do óleo de soja e metanol em biodiesel foi investigado, levando em consideração o estudo publicado por Liu et al. (2007). Então, através de um planejamento experimental, variou-se a temperatura reacional e a concentração de catalisador (SrO) de modo a estabelecer uma superfície de resposta com os valores de taxa de conversão. Estes valores foram tratados estatisticamente e por testes de significância. As amostras com maior percentual de catalisador tenderam a sofrer saponificação, o que atrapalhou a reação. O maior rendimento da reação, considerando-se a confiabilidade dos resultados, foi de 58% e ocorreu na menor concentração de catalisador avaliada (1,5%) e com temperatura variando entre 50°C e 53°C. Estes resultados foram considerados válidos dentro do domínio estudado e das condições de reação empregadas. De forma geral, pelo fato do óxido de estrôncio ser higroscópico, e dado a basicidade do sistema, a saponificação foi fator limitante da reação de transesterificação. Em condições de altas temperaturas e altas concentrações de catalisador verificou-se baixo rendimento da reação de transesterificação, o que pode ser também associado ao favorecimento da reação de saponificação. A elevada basicidade do SrO é provavelmente um dos fatores que favorece a saponificação. Esta característica pode ser amenizada através da associação do SrO com outros óxidos, como a alumina, resultando em catalisadores com menor tendência de promover saponificação e, portanto, mais eficientes na síntese do biodiesel. Conclui-se então que o óxido de estrôncio é um catalisador adequado para a transesterificação de óleo de soja e metanol, apesar dos resultados obtidos nos experimentos não serem próximos aos obtidos por Liu et al. (2007).

Os suportes cerâmicos utilizados no reator foram produzidos por espumação direta de suspensões seguida de gelificação. Foi utilizada uma *glovebox* com atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), produzindo corpos com porosidade em torno de 95% e poros altamente interconectados. O óxido de estrôncio foi depositado através da calcinação a 1400°C por 2 horas de uma solução aquosa de nitrato de estrôncio ou sintetizadas sobre a superfície do suporte pelo método Pechini, dissolvido em uma solução aquosa. As amostras foram caracterizadas por MEV e EDS e avaliou-se a permeabilidade dos suportes antes e após o recobrimento. Dentre as amostras testadas, a solução aquosa com 5% em peso de nitrato de estrôncio apresentou a

melhor distribuição superficial e maior espessura de filme, apesar de não ter sido possível observar o filme de SrO formado na superfície, através de imagens de MEV convencionais. A análise EDS detectou a presença de estrôncio, a qual sugere que o filme fino tenha escala nanométrica, portanto de difícil observação. A permeabilidade foi influenciada de forma insignificante, mesmo após o recobrimento com esta solução, já que os poros foram cobertos apenas parcialmente.

Um reator protótipo foi então proposto, utilizando os materiais obtidos anteriormente. Após sua construção, um experimento piloto foi executado utilizando a condição de temperatura definida como ótima durante a fase de planejamento experimental, isto é, 53°C. O percentual de conversão obtido neste sistema de reator ultrapassou os valores esperados, já que nos experimentos em que foi utilizado somente óxido de estrôncio puro, o valor máximo obtido foi 58% de conversão. Com apenas 1 hora de experimento, este novo reator apresentou conversão em torno de 30% que foi aumentando gradativamente até atingir aproximadamente 90% após 3 horas. Não foi observado qualquer indício de saponificação no sistema do reator protótipo, o que pode ser devido a uma fase intermediária entre a alumina e o óxido de estrôncio, culminando em um sistema com pH menos básico, minimizando a saponificação. Levando-se em conta que os valores de conversão estão similares aos obtidos por Liu et al. (2007), pode-se comprovar a utilização do óxido de estrôncio suportado em alumina celular como catalisador heterogêneo para transesterificação de óleo de soja com álcool metílico e também pode-se afirmar este reator abre uma nova frente de pesquisa já que um processo contínuo de produção de biodiesel pode tornar-se viável e conseqüentemente abaixar os custos de produção.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

Atualmente os processos de produção de biodiesel são por bateladas ou lotes, os quais necessitam de diversos tanques e artifícios para remover os catalisadores homogêneos. A utilização deste reator de fluxo pistonado proposto em um processo contínuo é inovador e traz vantagens para acelerar o processo de fabricação do biodiesel, economizando espaço de armazenamento e recursos energéticos. O reator protótipo construído durante o desenvolvimento desta dissertação foi testado em somente uma condição de temperatura e tempo de reação, no entanto, este pode ser explorado com outras condições de controle e também com a adição de outras variáveis. Propõe-se então que uma nova linha de pesquisa se abra para a produção contínua de biodiesel através de catálise heterogênea em um reator de fluxo pistonado, com o foco na síntese ambientalmente correta.

Trabalhos futuros poderão determinar se as fases intermediárias formadas podem efetivamente abaixar o pH na superfície da cerâmica macroporosa. Deste modo, poderá ser comprovado que a saponificação é um efeito da alta basicidade do sistema. Também pode ser refinado o método de impregnação na cerâmica, buscando um maior controle da quantidade de catalisador depositado na superfície, de uma forma mais homogênea. Outros materiais também poderão ser estudados, principalmente com álcool etílico e outros tipos de óleos. O material de construção do reator também pode ser de outro material, menos suscetível ao ataque do álcool metílico.

## REFERÊNCIAS

BARG, Suelen et al. Cellular Ceramics by Direct Foaming of Emulsified Ceramic Powder Suspensions. **Journal of the American Ceramic Society**, Germany, v. 91, n. 9, p. 2823-2829, 2008.

BARROS NETO, Benício de; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 413 p

CARTER, C. Barry; NORTON, M. Grant. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. [S.I.]: Springer, 2007. 716 p.

CLARK, J. **Thermal Stability of the Group 2 Carbonates and Nitrates**. UK: 2002. Disponível em: <<http://www.chemguide.co.uk/inorganic/group2/thermstab.html>>. Acesso em fev. 2011.

COLOMBO, Paolo. Ceramic foams: fabrication, properties and applications. **Key Engineering Materials**, Suíça, v. 206-213, p. 1913-1918, 2002.

DAYAH, M. **Dynamic Periodic Table**. [S.I.]: 1997. Disponível em: <<http://www.phtable.com/?lang=pt>>. Acesso em jan. 2011.

FREITAS, R. G. et al. Preparation of Pt thin film electrodes using the Pechini method. **Materials Letters**, v.60, p.1906-1910, 2006.

GILISSEN, R. et al. Gelcasting, a near net shape technique. **Materials and Design**, Belgium, n. 21, p. 251-257, 2000.

GRYGLEWICZ, S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, n.70, p. 249-253, 1999.

HELWANI, Z. et al. **Solid heterogeneous catalyst for transesterification of triglycerides with methanol: A review**. Applied Catalyst A: General 363, Malaysia, p. 1-10, 2009.

INNOCENTINI, Murilo Daniel de Mello; SEPULVEDA, Pilar.; ORTEGA, Fernando dos Santos. **Permeability of Cellular Ceramics**. Weinheim: WILEY-VCH, 2005.

KIM, Hak-Joo et al. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catalyst Today**, Republic of Korea, v. 93-95, p. 315-320, 2004.

KNOTHE, Gerhard; GERPEN, Jon Van; KRAHL, Juergen (Ed.). **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 340 p.

LESSING, P. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **American Ceramic Society Bull.**, United States, v. 68, n. 5, p.1002-1007, 1989.

LI, Yihuai et al. **Transesterification of soybean oil and analysis of bioproduct**. Food and Bioprod Process, China, 2011.

LIU, Xuejun et al. **Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst**. Catalyst Communications 8, Beijing, China, p. 1107-1111, 2007.

MELLO, Vinícius M. et al. **Metal oxides as heterogeneous catalyst for esterification of fatty acids obtained from soybean oil**. Fuel Processing Technology, Brasil, 2010.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – BRASIL – Governo Federal. **Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis**. N.35, 2010.

\_\_\_\_\_. **Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis**. N.37, 2011.

\_\_\_\_\_. **Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis**. N.52, 2012.

ORTEGA, Fernando dos Santos et al. Surfactants: a necessity for producing porous ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 80, n. 4, p. 37-42, 2001.

\_\_\_\_\_, Fernando dos Santos. **Produção e Caracterização de Espumas Cerâmicas Obtidas pelo Processo Gelcasting**. Dissertação (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

PEREIRA, Gilberto J.; GOUVEA, Douglas. Influência da adição do Fe ou Mg na sinterabilidade e nas propriedades morfológicas do SnO<sub>2</sub> obtido pelo método Pechini. 46 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2002. **Anais do 46 Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2002.

QIU, Fengxian et al. Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil. **Applied Energy**, China, v. 88, p. 2050-2055, 2011.

RIES, A. et al. Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method. **Materials Characterization**, Brasil, v. 50, p. 217-221, 2003.

ROUQUEROL, J. et al. **Recommendations for the characterization of porous solids**. Studies in Surface Science and Catalysis, Marseille, France, v. 87, 1994.

SAKA, S., KUSDIANA, D. **Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol**. Fuel, n. 80, p. 225–231, 2001.

SANTOS, Sérgio Lopes dos. **Uso da cavitação hidrodinâmica como uma alternativa para a produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 2009.

SCHEFFLER, Michael.; COLOMBO, Paolo. **Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications**. Seattle, Wiley-VCH, 645 p., 2005.

SEPULVEDA, Pilar. Gelcasting for Porous Ceramics. **American Ceramic Society**, v.76, n.10, p. 61-67, 1997.

\_\_\_\_\_. **Processing of Cellular Ceramics by Gel-Casting of Foams**. Dissertação (Pós-Doutorado). University of Nottingham, Reino Unido, 1996.

SOUSA, Eliandra de; ORTEGA, Fernando dos Santos; PANDOLFELLI, Victor Carlos. Produção e caracterização de espumas de alumina pelo processo gelcasting sem controle atmosférico. **Cerâmica**, v. 55, p. 151-156, 2009.

\_\_\_\_\_ et al. Production of Cellular Ceramics by Gel Casting Ceramic Emulsions. **Materials Science Forum**. Switzerland, v. 591-593, p. 498-503, 2008.

STROPPIA, Daniel Grando; GIRALDI, Tania Regina; LEITE, Edson Roberto. **Obtenção de filmes finos de TiO<sub>2</sub> nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos**. **Química nova**. Brasil, v. 31, n. 7, p. 1706-1709, 2008.

STUDART, André R. et al. Processing Route to Macroporous Ceramics: A Review. **Journal of the American Ceramic Society**. Switzerland, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.

VISHISTA, K; GNANAM, F. D. Microstructural development of  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  in alumina-strontia composites. **Journal of European Ceramic Society**. India, v.29, p. 77-83, 2009.

YOUNG, Albert C. et al. Gelcasting of Alumina. **Journal of the American Ceramic Society**. Tennessee, EUA, n. 74, v. 3, p. 612-618, 1991.

ZABETI, Masoud et al. Activity of solid catalyst for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**. Malaysia, v. 90, p. 770-777, 2009.