

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO E TRANSPORTES**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE GRADUAÇÃO

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO EMPREGANDO
CATALISADORES À BASE DE NANOTUBOS DE CARBONO E
NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS**

WILLIAM SANTOS DE OLIVEIRA

Orientador: CARLOS PÉREZ BERGMANN

PORTO ALEGRE

02/24

PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO EMPREGANDO CATALISADORES À BASE DE NANOTUBOS DE CARBONO E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Artigo a ser submetido ao periódico 2024

William Santos de Oliveira

(williams.de@hotmail.com)

Carlos Pérez Bergmann

(bergmann@ufrgs.br)

Banca Examinadora

Prof. Dra. Annelise Kopp Alves – LACER/UFRGS

Prof. Dr. Cláudio José Müller – DEPROT/UFRGS

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Departamento de Produção e Transportes da Escola de Engenharia

PALAVRAS-CHAVES: Transesterificação; Biodiesel; Catalisadores, Viabilidade Econômica.

RESUMO

Nos últimos anos, o biodiesel tem atraído interesse crescente como substituto dos combustíveis fósseis. Este combustível é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e pode ser produzido através da reação de transesterificação do metanol e do óleo de girassol. Esta reação pode ser conduzida via catálise homogênea e/ou heterogênea. Este trabalho tem como objetivo avaliar a produção de biodiesel através do processo de transesterificação, utilizando catalisadores heterogêneos e homogêneos. Além disso, visa realizar uma análise de viabilidade econômica, junto com uma análise de barreiras e oportunidades do projeto.

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, que sempre me apoiaram na busca do meu sonho de cursar Engenharia de Produção na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela oportunidade e confiança depositada para o desenvolvimento deste trabalho. A toda equipe de professores da UFRGS que acompanharam a minha caminhada durante a graduação, principalmente os do Departamento de Engenharia de Produção, que foram fundamentais para a minha formação profissional.

Aos meus amigos e colegas da Engenharia de Produção, pelo companheirismo ao longo dos anos e por compartilharem comigo a sua trajetória acadêmica e pessoal.

Aos bolsistas, técnicos, mestrandos e doutorandos do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), que me auxiliaram durante as atividades experimentais. Também agradeço a Tânia Maria Basegio pela orientação ao longo de todo desenvolvimento do projeto. A Quelen Bulow Reiznautt pela orientação na transesterificação.

Ao meu amigo Cladir Gabriel Kaufmann Junior por ter realizado as sínteses dos nanotubos de carbono.

Ao professor Cláudio José Müller por ter contribuído na revisão do presente trabalho.

Sumário

Introdução	5
2. Objetivos	7
3. Referencial Teórico	8
3.1 Biodiesel em Geral.....	8
3.2 Tipos de Processos de Obtenção de Biodiesel.....	9
3.3 Tipos de Catalisadores	10
3.3.1 Ferritas.....	11
3.3.2 Nanotubos de Carbono	12
3.4 Avanços Tecnológicos	13
4. Metodologia	15
4.1 Síntese das Ferritas de Níquel.....	15
4.2 Síntese dos Nanotubos de Carbono	16
4.3 Caracterização dos Catalisadores	16
4.4 Reações para Produção de Biodiesel.....	17
4.5 Caracterização dos rendimentos e conversão das Reações de Transesterificação	20
5. Resultados e Discussão	21
5.1 Caracterização das Ferritas de Níquel.....	21
5.2 Caracterização do Nanotubo de Carbono.....	22
5.3 Reação de Transesterificação.....	23
5.4 Análise Econômica.....	26
5.5 Oportunidades e Barreiras	28
5.6 Mercado para o Glicerol.....	29
5.7 Tendências atuais em Biodiesel.....	29
6 Conclusão	31
7 Sugestões para Trabalhos Futuros	32

TABELAS E FIGURAS

Tabela 1 – Exemplos de Publicações	6
Figura 1 – Equação geral de transesterificação de um triglicerídeo	10
Figura 2 – Fluxograma com as etapas desenvolvidas no presente trabalho	15
Figura 3 – Foto do aparato utilizado como reator de transesterificação	17
Figura 4 – Funil de sep. com a mistura reacional da reação denominada teste 1	18
Figura 5 – Equipamento de rota-evaporador utilizado	19
Figura 6 – Difractogramas das amostras de ferrita obtidas entre 500°C e 1000°C	21
Figura 7 – Variação da área superficial específica dos produtos da síntese em função da temperatura de SCS.....	22
Figura 8 – Espec. Raman da amostra de CNT sintetizada pela amostra NiFe ₂ O ₄ ...	23
Tabela 2 – Catalisadores usados nas reações de transesterificação para 100 mL de óleo de girassol	23
Figura 9 – FTIR das amostras de biodiesel obtido nas reações.....	25
Tabela 3 – Rendimento das reações de transesterificação	26
Tabela 4 – Custos Variáveis Anuais de Projeto	27
Tabela 5 – Viabilidade Econômica do Projeto.....	27

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável é comumente referido ao crescimento econômico alcançado através do emprego de metodologias eficazes para atender à demanda atual sem explorar os recursos naturais, conservando-os para as gerações futuras. Tornou-se importante para toda a comunidade científica e moderna que as empresas industriais e órgãos governamentais estejam incentivando os programas de pesquisa em segurança alimentar, energia sustentável, materiais, construção civil e até mesmo planejamento urbano (1).

As fontes renováveis de energia, como o biodiesel e o bioetanol, são consideradas alternativas ao diesel e à gasolina utilizados em motores de combustão interna e têm ampla aplicação no setor de transportes. Na verdade, o biodiesel já é conhecido e utilizado há muito tempo, mas o avanço das pesquisas permitiu que este combustível ganhasse mais espaço como possível solução energética renovável e alternativa à escassez de combustíveis fósseis (2). Devido ao impacto ambiental causado pelos combustíveis fósseis, a procura por energias renováveis aumentou, além disso, a queima de tais fontes não-renováveis viola as metas da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC) de manter a temperatura média global (3).

O biodiesel pode ser produzido por esterificação ou transesterificação de óleos comestíveis e não-comestíveis, onde os triglicerídeos reagem com um álcool de cadeia curta (etanol ou metanol) na presença de catalisadores químicos ou enzimas (4). O processo de transesterificação inicia-se na reação do óleo vegetal com álcool, na presença de um catalisador. Os catalisadores mais usados são os catalisadores enzimáticos, nanotubos de carbono e ferritas, pois desempenham um papel vital na minimização do custo do produto final devido à alta estabilidade, eficiência e notável capacidade de reutilização.

A Tabela 1 apresenta exemplos de publicações versando sobre o tema biodiesel nos últimos 10 anos, sendo recorrente a questão do uso de catalisadores para sua produção

Tabela 1 – Exemplos de publicações (pesquisa realizada no dia 22/08/2023 no site *Elsevier*) versando sobre o tema biodiesel nos últimos 10 anos, sendo recorrente a questão do uso de catalisadores para sua produção.

2022	A review on latest trends in cleaner biodiesel production: Role of feedstock, production methods, and catalysts
2021	Optimal route for effective conversion of rubber seed oil to biodiesel with desired key fuel properties
2020	Optimization of biodiesel synthesis from microalgal (<i>Spirulina platensis</i>) oil by using a novel heterogeneous catalyst, β-strontium silicate (β-Sr₂SiO₄)
	Oil from <i>Koelreuteria paniculata</i> Laxm. 1772 as possible feedstock for biodiesel production
2019	Algal biorefinery models with self-sustainable closed loop approach: Trends and prospective for blue-bioeconomy
	Performance evaluation of a diesel engine using blends of optimized yields of sand apple (<i>Parinari polyandra</i>) oil biodiesel
	Overview of the interactions between automotive materials and biodiesel obtained from different feedstocks
2018	Efficient waste <i>Gallus domesticus</i> shell derived calcium-based catalyst for biodiesel production
2017	Nonaqueous synthesis of SrO nanopowder and SrO/SiO₂ composite and their application for biodiesel production via microwave irradiation
	Sodium modified hydroxyapatite: Highly efficient and stable solid-base catalyst for biodiesel production
2016	Ultrasonication aided biodiesel production from one-step and two-step transesterification of sludge derived lipid
2015	Combustion dynamics of biodiesel produced by supercritical methanol transesterification
2014	A review on the performance of glycerol carbonate production via catalytic transesterification: Effects of influencing parameters
2013	Production and evaluation of biodiesel and bioethanol from high oil corn using three processing routes

Nanotubos de carbono (NTC) figuram como um catalisador promissor para a reação de transesterificação devido às suas propriedades intrínsecas, como alta área superficial, alta pureza em comparação com o carvão ativado, morfologia superficial bem definida e porosidade. O método mais usado para a síntese de nanotubos de carbono é a deposição química a vapor (*Chemical Vapor Deposition* – CVD), pois é uma técnica simples e econômica (5)(6). Devido à possibilidade de controle da temperatura, tempo de síntese, tipo de catalisador e vazão de gases precursores de carbono, o CVD tem sido o método mais utilizado em escala

industrial.

Neste estudo, foi usada a ferrita de níquel (NiFe_2O_4) como catalisador. Nanoferritas de níquel têm sido cada vez mais utilizadas em aplicações funcionais devido às suas propriedades, principalmente as magnéticas, associadas às altas energias de superfície. Esses materiais podem ser obtidos via síntese de combustão, uma forma eficaz e de baixo custo para a produção de vários materiais industrialmente úteis (7). Para avaliar a viabilidade econômica de projetos é necessária a utilização de ferramentas como *payback*, a Taxa Interna de Retorno (TIR) e o Valor Presente Líquido (VPL), que serão mostrados na seção de resultados e discussões.

Neste cenário, a principal motivação deste trabalho é a transesterificação do biodiesel, utilizando técnicas de síntese simples para a obtenção dos catalisadores com características magnéticas, também a utilização de um catalisador homogêneo para garantir a obtenção do biodiesel. Na seção dos resultados e análises, será apresentada uma análise de viabilidade econômica, custos de produção, oportunidade e barreiras desse tipo de tecnologia. A realidade econômica e a competitividade de custos na produção de biodiesel dependem de vários fatores, incluindo disponibilidade de matéria-prima, demanda de mercado, políticas governamentais e tecnologia de produção. O nanotubo de carbono utilizado não teve o processo de purificação para manter as propriedades magnéticas das ferritas no catalisador.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a produção de biodiesel através do processo de transesterificação, utilizando catalisadores heterogêneos e homogêneos, e visa realizar uma análise de viabilidade técnica econômica, junto com uma análise de barreiras e oportunidades do projeto.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- A) Produção dos catalisadores ferrita de níquel, através da síntese por combustão e nanotubos de carbono através de deposição química a vapor (CVD).
- B) Caracterização dos catalisadores sintetizados, ferrita de níquel e nanotubos

de carbono.

C) Produzir biodiesel através da reação de transesterificação e avaliar o rendimento das reações de transesterificação para os diferentes tipos de catalisadores.

D) Análise de viabilidade técnica e econômica do projeto.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Biodiesel

Dada a potencial exaustão dos combustíveis fósseis tradicionais, o aumento do preço do petróleo e as preocupações ambientais, a busca por combustíveis renováveis alternativos está ganhando atenção considerável (8). Os biocombustíveis apresentam diversas vantagens como eficiência de custos, fonte renovável de energia, redução da emissão de gases de efeito estufa, diminuição da poluição e estabilidade econômica ao país (9).

A combustão em larga escala do combustível tradicional causa poluição ao liberar gases nocivos, aumentando o efeito estufa, o que viola o objetivo de manter a temperatura média global estabelecida pela UNFCCC. A maior crise na demanda de energia é atribuída aos setores industriais e domésticos. As necessidades dos setores industriais e de transporte contribuem com 92% da necessidade de energia. A demanda por consumo de combustível no setor de transporte global atingiu 61,5% do total na última década (10). Assim, uma fonte renovável substituta de energia pode superar o problema da poluição ambiental e atender à demanda futura por combustível.

Entre os biocombustíveis, o biodiesel é o combustível mais promissor que pode substituir os combustíveis fósseis convencionais. O biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia longa como láurico, palmítico, esteárico, oleico, etc. O biodiesel é produzido a partir de matéria-prima de biomassa biodegradável, renovável e menos tóxica. Pode ser usado em motores a diesel existentes na forma bruta ou na forma de mistura com ou sem modificações mecânicas. Como há menos emissão de monóxido de carbono e material particulado, o biodiesel proporciona melhor desempenho do motor. O biodiesel aumenta a vida operacional de um

motor, pois possui propriedades lubrificantes. Além disso, o biodiesel é menos volátil, pois possui maior ponto de ebulição, facilitando seu transporte e armazenamento (11).

3.2 Tipos de processos de obtenção de biodiesel

O biodiesel é normalmente produzido através de diferentes técnicas, como microemulsão, pirólise e transesterificação (12). No cenário atual, o biodiesel é produzido por transesterificação de triglicerídeos com álcool na presença de um catalisador ácido ou básico junto com um subproduto de glicerol. O uso de ácidos ou bases homogêneos na transesterificação como catalisador sofre de severas limitações como corrosão do reator e dos coletores do motor (13).

Na transesterificação de diferentes tipos de óleos, os triglicerídeos reagem com um álcool, geralmente metanol ou etanol, para produzir ésteres e glicerina. Para tornar isso possível, um catalisador é adicionado à reação. A reação de transesterificação ocorre em série, pois os triglicerídeos são o reagente de partida que reage com o álcool para formar diglicerídeos, seguido por sua conversão em monoglicerídeo e glicerol como subproduto (14).

Da mesma forma, no final da reação, ocorrem duas fases que podem ser facilmente separadas por decantação. A purificação adicional do produto por lavagem com água para remoção do excesso de catalisador e glicerol torna-se o processo de uso intensivo de energia. Portanto, um sistema de agitação adequado deve ser fornecido durante a reação para minimizar a resistência de transferência de massa externa entre os reagentes e o catalisador. Atualmente, uma quantidade considerável de pesquisas está sendo executada mundialmente para se concentrar na minimização de fatores sensíveis que afetam a reação de transesterificação, como umidade, teor de ácidos gordos livres (FFA), limitações de transferência de massa, separação e purificação, produção contínua e o desenvolvimento de um novo catalisador heterogêneo (15).

As propriedades do biodiesel variam amplamente com base na fonte de óleos comestíveis e não-comestíveis usados no processo de transesterificação. A fonte mais barata de óleo não-comestível, como *Jatropha* e *Pongamia*, e também óleo comestível menos consumido, como óleo de semente de algodão, são usados na produção de biodiesel (16). Portanto, o uso de óleos não-comestíveis, como óleo de semente de *Jatropha curcas*, óleo de levedura, óleo de mamona, óleo de microalga e

óleo residual para a síntese de biodiesel é mais promissor do que o uso de óleos comestíveis (17). A Figura 1 apresenta a equação geral de um triglicerídeo.

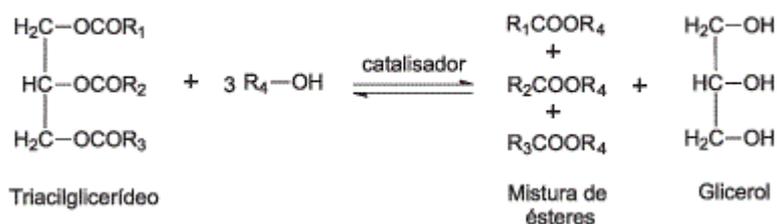


Figura 1 – Equação geral de transesterificação de um triglicerídeo (2).

3.3 Catalisador

A natureza do catalisador empregado durante a reação de transesterificação é crucial na conversão de triglicerídeos em biodiesel (18). Como resultado, diferentes catalisadores têm sido explorados para converter triglicerídeos em combustível biodiesel. Os catalisadores empregados para catalisar a reação de transesterificação são catalisadores homogêneos e catalisadores heterogêneos.

Recentemente, catalisadores heterogêneos, como catalisadores sólidos e catalisadores enzimáticos, são empregados para catalisar a reação de transesterificação para a produção de biodiesel (19). Os catalisadores heterogêneos oferecem muitas vantagens sobre os catalisadores homogêneos, como; recuperação simples do catalisador, reutilização do catalisador, purificação simples do produto, menor consumo de energia e água, menor custo adicional de purificação e recuperação simples do glicerol (20).

A natureza do catalisador empregado durante a reação de transesterificação é crucial na conversão de triglicerídeos em biodiesel (21). Como resultado, diferentes catalisadores têm sido explorados para converter triglicerídeos em combustível biodiesel (22).

Os catalisadores enzimáticos (lipase) têm recebido atenção, uma vez que estes catalisadores funcionam em condições brandas e permitem o uso de matérias-primas contendo grandes quantidades de ácidos graxos livres (23). Até o momento, são poucas as plantas de industrialização que utilizam tecnologias de produção de biodiesel enzimático devido ao alto custo da matéria-prima e das lipases. No entanto, o problema mais associado aos catalisadores de enzimas é o custo das enzimas, mas a

imobilização do catalisador poderia mitigar o custo (24). Portanto, para obter biodiesel que seja economicamente viável, é necessário o desenvolvimento de catalisadores ativos e baratos para a transesterificação efetiva de diferentes tipos de matérias-primas, como por exemplo, os nanotubos de carbono e ferritas.

3.3.1. Ferritas

As nanopartículas magnéticas surgiram como alternativas valiosas aos suportes heterogêneos convencionais. Esses materiais podem atuar como catalisadores promissores, pois a manipulação das estruturas em nanoescala fornece aos catalisadores muitos sítios ativos, aumentando assim a sua área superficial.

Uma das sínteses mais comuns para a preparação de ferritas de níquel é o método sol-gel. O sol-gel pode ser definido como um método de obtenção de materiais vítreos ou cerâmicos através da preparação de um sol, seguida pela sua geleificação e remoção da fase líquida (25). Porém, a síntese pela técnica de combustão tem mostrado grande potencial na preparação de ferritas. Este processo é mais simples se comparado com o método sol-gel e envolve uma reação química exotérmica e autossustentável entre os sais de metal e um combustível orgânico adequado (26). Os combustíveis mais usados são o ácido cítrico, a glicerina e a ureia.

A síntese por combustão em solução consiste principalmente na combinação de um combustível (precursor orgânico) e um agente oxidante (geralmente nitratos metálicos) em meio aquoso. A mistura é aquecida até atingir a ignição autossustentável em uma reação de combustão rápida e altamente energética. Um produto em pó, que é tipicamente bem disperso e cristalino, é formado no processo. O pó produzido é geralmente tratado termicamente para organizar a estrutura cristalina e queimar o combustível residual (27).

Na SCS de espinélios, a entalpia e a temperatura de chama gerada durante a combustão definem as características do pó, como o tamanho do cristalito, a área de superfície, a aglomeração (forte ou fraca) e o grau de inversão do espinélio. Essas propriedades são ajustadas principalmente pelo controle da composição do combustível e da relação oxidante/combustível. A estequiometria de uma reação de combustão pode ser calculada do ponto de vista da química dos propelentes (28), sendo geralmente expressa em termos da razão de equivalência (ϕ). Diferentes produtos podem ser formados variando a razão de equivalência da solução precursora

(29). Além disso, o tamanho, forma, morfologia e aglomeração das partículas são diretamente influenciados pelas condições de combustão (30-31).

3.3.2. Nanotubos de carbono

A pesquisa no campo da síntese de material de carbono está focada no desenvolvimento de nanoestruturas de carbono, devido às suas propriedades físicas apreciáveis e versatilidade de aplicação. Para fazer a síntese dos nanotubos de carbono, os métodos mais usados são a de descarga de arco e a deposição química por vapor (CVD).

Na descarga de arco, átomos de carbono são evaporados por um plasma de hélio, aquecido por uma corrente elétrica de alta intensidade que flui entre dois eletrodos de carbono. Os nanotubos de carbono podem ser obtidos através do controle das condições de crescimento como pressão na câmara de síntese e através da corrente que flui pelo arco elétrico (32). Os nanotubos produzidos por descarga de arco são geralmente muito alinhados, o que é indicativo de sua alta cristalinidade (33). Entretanto, apresenta algumas desvantagens. Dentre elas, cita-se as altas temperaturas de síntese (temperaturas superiores a 3000 °C). Outro problema é que os nanotubos produzidos por este método geralmente estão em uma forma altamente aglomeradas, o que dificulta a separação e obtenção de nanotubos na forma individual para posterior aplicação (34).

O processo mais utilizado é a deposição química por vapor (CVD), que ocorre pelo aquecimento do material catalisador até uma determinada temperatura, que pode variar entre 300-1200°C, em um forno tubular no qual uma corrente de gás contendo um ou mais precursores de carbono para o crescimento dos nanotubos de carbono (35). O material sólido resultante está na forma de um filme fino, pó ou cristal único. Variando as condições experimentais, incluindo material de substrato, temperatura do substrato e composição da mistura de gás de reação, etc. Uma característica da técnica *CVD* é o seu poder de projeção, permitindo a produção de revestimentos de espessura uniforme e propriedades com baixa porosidade mesmo em substratos de formato complicado. As outras razões para usar a técnica *CVD*, estão na sua versatilidade para depositar controladamente uma grande variedade de filmes e uma grande variedade de parâmetros em uma temperatura controlada (36).

3.4 Avanços Tecnológicos

O mercado altamente promissor de biocombustíveis está em seus estágios iniciais de desenvolvimento, mas sua popularidade está crescendo em todo o mundo. O desenvolvimento de biocombustíveis para comercialização em larga escala é limitado por questões tecnológicas e ambientais. No entanto, a redução do custo de produção e a subsequente implantação no mercado foram retratadas como um motivador chave para o sucesso (37). Os impactos socioeconômicos bioéticos, a segurança alimentar, o uso da terra (perda de habitat, menor disponibilidade de terra para a produção de alimentos, desflorestação), a sustentabilidade regional (pressão sobre as reservas de água), o pré-tratamento da biomassa e a tecnologia de produção são os principais gargalos na produção e desenvolvimento de biodiesel. Esses gargalos existem nos aspectos técnicos ou políticos do desenvolvimento do biodiesel (38). Além disso, as preocupações locais, os riscos técnicos e os estrangulamentos de desenvolvimento devem ser identificados através de simulação, análise econômica e análise de sensibilidade em cada região, uma vez que são geograficamente dependentes (39). Para além de reduzir os efeitos das alterações climáticas, o reforço da segurança energética, o desenvolvimento rural e a transição para uma economia de baixo carbono contribuem significativamente para o desenvolvimento da produção de biocombustíveis. Para enfatizar, no entanto, há uma necessidade urgente de reduzir os preços das *commodities* e melhorar a qualidade dos biocombustíveis que combinam recursos brutos não terrestres com culturas energéticas tradicionais. A substituição de catalisadores homogêneos convencionais (básicos) por catalisadores heterogêneos, catalisadores à base de cálcio e purificação de biodiesel por lavagem a seco são processos que contribuem para a sustentabilidade do biodiesel (40).

A descarbonização enfrenta desafios geopolíticos substanciais porque tem impacto direto na atual distribuição de recursos entre os países. São necessários avanços tecnológicos significativos e acordos políticos para estimular os biocombustíveis e a tecnologia agrícola, bem como a inovação em investigação e desenvolvimento e a tradução da indústria para minimizar as emissões de gases de efeito estufa (GEE) e, ao mesmo tempo, aumentar o crescimento econômico. A crescente dependência do biocombustível também requer apoio contínuo à pesquisa e desenvolvimento e políticas para aumentar a produtividade agrícola, especialmente no mundo em desenvolvimento (41).

Porém, para colocar o projeto em prática, as empresas precisam realizar um estudo de viabilidade econômica que requer uma estimativa dos custos capitais fixos, dos custos operacionais e do preço de vendas do biodiesel e glicerol. A partir destas informações, o *payback* (período de retorno do investimento), a Taxa Interna de Retorno (TIR) e o Valor Presente Líquido (VPL) são calculados.

O *payback* é um indicador que mostra em quanto tempo a empresa vai recuperar o valor investido no projeto, ou seja, estabelecendo o tempo de recuperação do capital investido.

O VPL, por sua vez, é obtido do fluxo de caixa do projeto quando se utiliza uma taxa mínima de atratividade (TMA), que se trata da taxa de juros mínima que o investidor se propõe a ganhar quando aplica seus recursos, ou o máximo que o investido está disposto a pagar quando faz o financiamento. O projeto será viável se o VPL for positivo, ou seja, o projeto retorna mais que a TMA.

Por último, a TIR é a taxa de desconto do fluxo de caixa que torna o valor presente líquido nulo e o projeto será viável se a TIR for maior que a TMA (42).

4. METODOLOGIA

A Figura 2 apresenta um fluxograma das etapas desenvolvidas no presente trabalho.

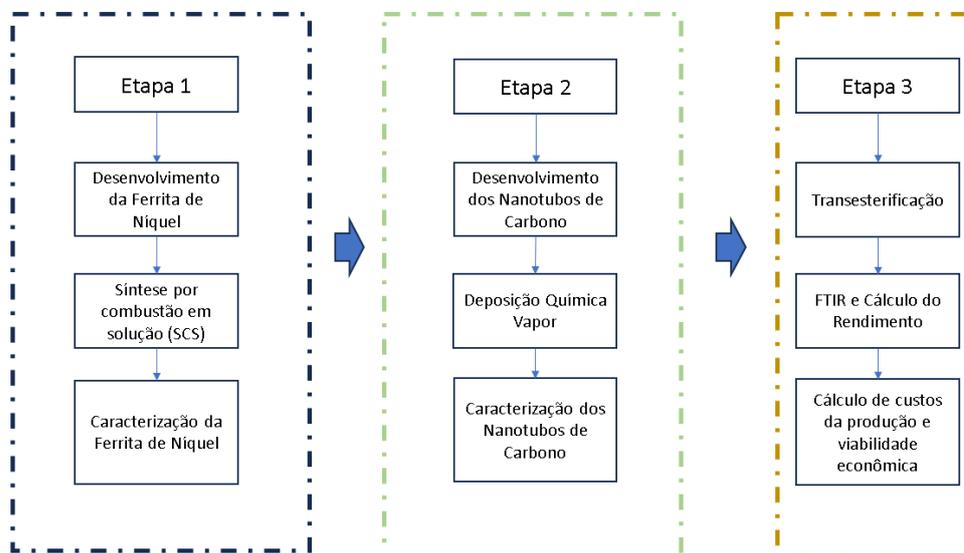


Figura 2 – Fluxograma com as etapas desenvolvidas no presente trabalho

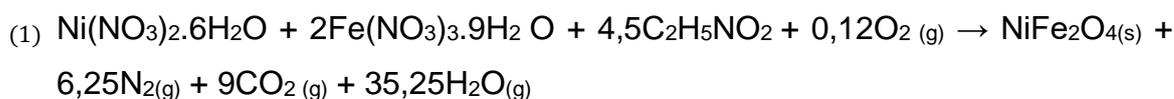
4.1 Síntese das Ferritas de Níquel

O desenvolvimento dos catalisadores, o processo de transesterificação e a análise de dados foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Escola de Engenharia da UFRGS. Dentre as possíveis rotas de síntese da ferrita de níquel (NiFe_2O_4), o método de síntese por combustão em solução (SCS) foi a rota de síntese selecionada, devido à possibilidade de produzir pós nanoestruturados altamente puros e homogêneos a baixo custo e tempos curtos. O SCS consiste principalmente no combustível (precursor orgânico) e um agente oxidante (geralmente nitratos metálicos) em meio aquoso (43).

Os nanopós de NiFe_2O_4 foram produzidos usando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98,59% (Sigma Aldrich) e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 99,95% (Sigma Aldrich) como fontes de cátions e agentes oxidantes. Os nitratos foram dissolvidos individualmente em água deionizada (volume suficiente para dissolver os cristais precursores) e agitados durante 5 min a 60 °C. Glicina 99% ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, Sigma Aldrich) foi dissolvida em água deionizada e adi-

cionado à solução de nitrato como combustível. A solução de nitratos/glicina foi mantida por 20 min sob agitação contínua. Após completa homogeneização, a solução foi colocada em um cadinho de aço inoxidável e depois em um forno elétrico (mufla) a 400 °C por 15 min. A esta temperatura, iniciou uma reação exotérmica autossustentada com a evaporação do solvente e a autoignição dos restantes precursores.

A estequiometria oxidante/combustível (razão de equivalência, \emptyset) foi estabelecida pelo método da química de propelentes (7) e a reação balanceada ($\emptyset = 1$) é apresentada na equação 1.



Após a combustão, as amostras foram obtidas em temperaturas de 500°C a 1000°C, e mantida por 30 min na temperatura escolhida.

4.2 Síntese dos Nanotubos de Carbono

Para estudar a influência do catalisador (ferrita de níquel), foi estabelecida uma metodologia padrão que variou apenas um, o catalisador (amostras obtidas nas temperaturas de 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C). As amostras de nanotubo de carbono foram produzidas empregando o sistema de deposição química à vapor (CVD). Uma barqueta de alumina com NiFe₂O₄ (0,1 g) foi inserida em um forno elétrico (marca SANCHIS) com uma câmara tubular de quartzo. O forno foi aquecido a 850 °C (50 °C/min) com fluxo contínuo de argônio (300 cm³/min) e depois mantido durante 45 min. Após 15 min, a válvula argônio foi fechada, a válvula de etileno aberta (30 cm³/min), e a válvula H₂ permaneceu aberta até o final da programação. Quando o sistema começar a esfriar, a válvula de etileno foi fechada, a válvula de argônio e a de H₂ abertas até a temperatura de 500 °C. Na temperatura de 500 °C, a válvula de H₂ e etileno foram fechadas e a válvula de argônio mantida aberta até 100 °C. A barqueta de alumina com a amostra foi removida do forno a 100 °C. As amostras de ferrita de níquel foram empregadas para produzir os nanotubos de carbono.

4.3 Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados quanto as propriedades de interesse. Para tanto, foram empregadas técnicas de caracterização como microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e área superficial por BET. A partir dos resultados obtidos, foi possível definir os parâmetros empregados que apresentaram os melhores resultados, como por exemplo, a área superficial.

4.4 Reações para produção de biodiesel

O desempenho catalítico de diferentes sistemas de catalisadores, durante a produção de biodiesel, foi avaliado através de transesterificação de óleo de girassol, na presença de um agente de alcoólise (metanol). A reação de transesterificação é uma reação reversível através da qual os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais, por exemplo, são convertidos em alquil ésteres e glicerina, na presença de um álcool e catalisadores. O mecanismo da reação de transesterificação inclui três etapas: (1) triglicerídeos reagem com metanol (etapa I) para produzir ésteres e diglicerídeos; (2) diglicerídeos reagem ainda com o agente de alcoólise (etapa II), para produzir ésteres e monoglicerídeos; (3) monoglicerídeos reagem com metanol para produzirem glicerina e ésteres (etapa III) (44).

Foram realizadas 5 reações de transesterificação óleo de girassol comercial, utilizando o metanol como agente transesterificante. As reações diferem com relação às espécies usadas como catalisadores e suas quantidades e têm como objetivo avaliar suas eficiências na produção de biodiesel. As reações foram denominadas Teste 1 a 5.

Reação Teste 1 – Esta reação se deu em duas etapas de catálise homogênea, sendo a primeira etapa uma catálise básica usando hidróxido de potássio (KOH) e a segunda etapa, uma catálise ácida, usando ácido sulfúrico (H₂SO₄). A Figura 3 apresenta uma foto do aparato reacional.



Figura 3 – Foto do aparato utilizado como reator de transesterificação.

A primeira etapa de reação foi a dissolução de 0,80 gramas de hidróxido de potássio (KOH) em 50 mL de metanol para formar a espécie ativa que irá atacar inicialmente o triglicerídeo. A razão molar de óleo:álcool é de aproximadamente 1:12. A mistura metanol-KOH foi adicionada a um balão de 500 mL e posteriormente 100 mL de óleo de girassol foi adicionado. A temperatura foi elevada lentamente até 60°C, sob refluxo e agitação constante e, mantida constante por 1 hora. A seguir, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente e adicionado 50 mL de metanol e 1,5 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄). Após o sistema atingir novamente a temperatura de 60°C, sob refluxo e agitação constante, deixou-se reagir por mais 1,5 horas. Após término da reação e resfriamento até temperatura ambiente, a mistura reacional foi levada a um funil de decantação. A Figura 4 mostra o funil de separação utilizado para a separação das fases.



Figura 4 – Funil de separação com a mistura reacional da reação denominada Teste 1.

A fase superior é rica em alquil ésteres (biodiesel) e a fase inferior rica em glicerina. Em ambas as fases há presença de metanol, o qual foi colocado em excesso. Após a separação de fases foi realizada a remoção do metanol de ambas as fases, com ajuda do rota-evaporador à vácuo na temperatura de 75°C e rotação de 40 rpm por 1,5 horas. O aparato de evaporação é mostrado na Figura 5.

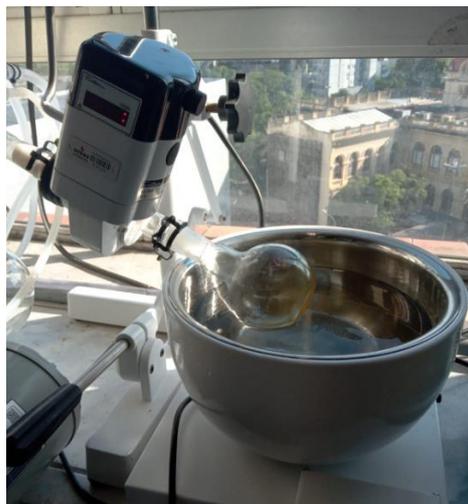


Figura 5- Equipamento de rota-evaporador utilizado.

Reação Teste 2 – A reação denominada Teste 2 envolveu apenas uma etapa utilizando um catalisador homogêneo (KOH) e heterogêneo (nanotubo de carbono).

A primeira etapa de reação foi a dissolução de 0,40 gramas de KOH em 50 mL de metanol. A mistura metanol-KOH foi adicionada a um balão de 500 mL e posteriormente adicionou-se 0,4 g de nanotubo de carbono e 100 mL de óleo de girassol. A reação se deu a 60°C sob refluxo e agitação constante durante 1 hora. Após término da reação e resfriamento até temperatura ambiente, a mistura reacional foi levada a um funil de decantação para separação de fases. As amostras que incluíam catalisadores heterogêneos (ferrita de níquel ou nanotubos de carbono) tiveram que passar por um processo de centrifugação para a remoção dos catalisadores. A última etapa para obtenção do biodiesel foi a evaporação do metanol que sobrou no meio reacional.

Reação Teste 3 – Esta reação se deu nas mesmas condições da Reação Teste 2, no entanto usando uma mistura diferente de catalisadores: 0,2 g de ferrita de níquel, 0,2 g de nanotubo de carbono e 0,4 g de KOH.

Reação Teste 4 – Esta reação, assim como nos procedimentos das Reações Teste 2 e 3, envolveu uma etapa de catálise homogênea e heterogênea, usando 0,4g de ferrita de níquel e 0,4 de KOH. A metodologia é a mesma das duas anteriores.

Reação Teste 5 – A reação denominada Teste 5 envolveu uma etapa de catálise homogênea básica, usando KOH. Diferentemente da reação denominada Teste 1, está se dá em apenas uma etapa.

Primeiramente foi realizada a dissolução de 0,80 gramas de KOH em 50 mL de metanol. A mistura metanol-KOH foi adicionada a um balão de 500 mL e posteriormente 100 mL de óleo de girassol. A temperatura foi elevada lentamente até 60°C, sob refluxo e agitação constante e, mantida constante por 1 hora. Após 1 hora de reação, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente. Com ajuda de um funil de decantação, foi realizada a separação de fases. A remoção do metanol de ambas fases se deu sob vácuo e agitação constante na temperatura de 70°C por 1,5 horas.

4.5 Caracterização dos rendimentos e conversão das Reações de Transesterificação.

As quantidades de glicerina obtidas em todas as reações foram usadas para os cálculos de rendimento das reações de transesterificação. O rendimento foi calculado utilizando a massa de glicerina obtida na reação (m_{real}), dividida pela massa teórica de glicerina obtida se a reação fosse completa ($m_{teorica}$) e multiplicando por 100, como mostra a equação 2.

$$(2) \quad rendimento (\%) = \frac{m_{real}}{m_{teorico}} \cdot 100$$

O biodiesel obtido foi caracterizado pela Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (45). As análises de FTIR se deram no equipamento FTIR Nicolet 6700 produzido pela Thermo Scientific com 64 scans e resolução de 4 cm^{-1} , utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das Ferritas de Níquel

A formação da fase sólida é muito rápida no processo de síntese de combustão, levando apenas alguns segundos como resultado da autoignição da solução. Os pós produzidos nesta condição podem apresentar defeitos nos cristais ou distorções da rede (sempre dependendo da relação e composição oxidante/combustível). A Figura 6 apresenta os difratogramas das amostras de ferritas obtidas a 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C, sem tratamento térmico posterior.

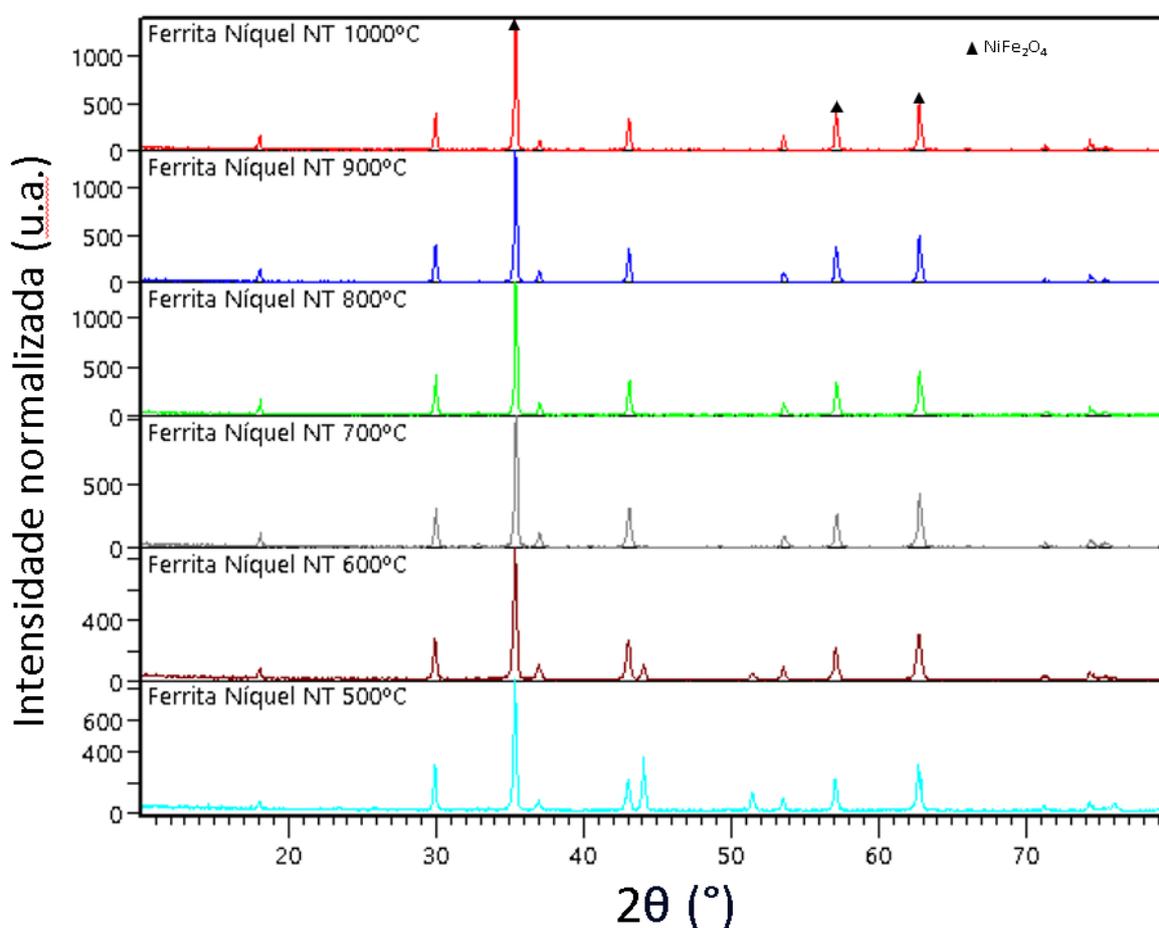


Figura 6 – Difratogramas das amostras de ferrita obtidas entre 500°C e 1000°C.

É possível observar através dos difratogramas que as impurezas desaparecem gradativamente com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Este fenômeno é uma indicação de que o aumento da temperatura faz com que os íons nas fases secundárias se difundam na estrutura do espinélio, reorganizando o sistema cristalino.

Pelos resultados obtidos por DRX, foi possível estimar o tamanho do cristalito pelo método de Scherrer (7). Ao aumentar a temperatura, o tamanho do cristalito

também aumentou para todas as amostras, sendo em: i) 500 °C -28,34nm; ii) 600°C- 31,24 nm; iii)700°C-34,07nm; 800°C- 38,78nm; iv) 900°C- 39,1nm e v)1000°C- 41,9 nm.

A Figura 7 apresenta a variação da área superficial específica em função da temperatura de tratamento térmico do produto da SCS, obtida pelo método sem tratamento térmico posterior, onde se destaca a amostra de 700°C, que tem a maior área superficial, portanto, conclui-se que essa amostra tem o maior potencial como catalisador para a produção de nanotubos de carbono e na transesterificação.

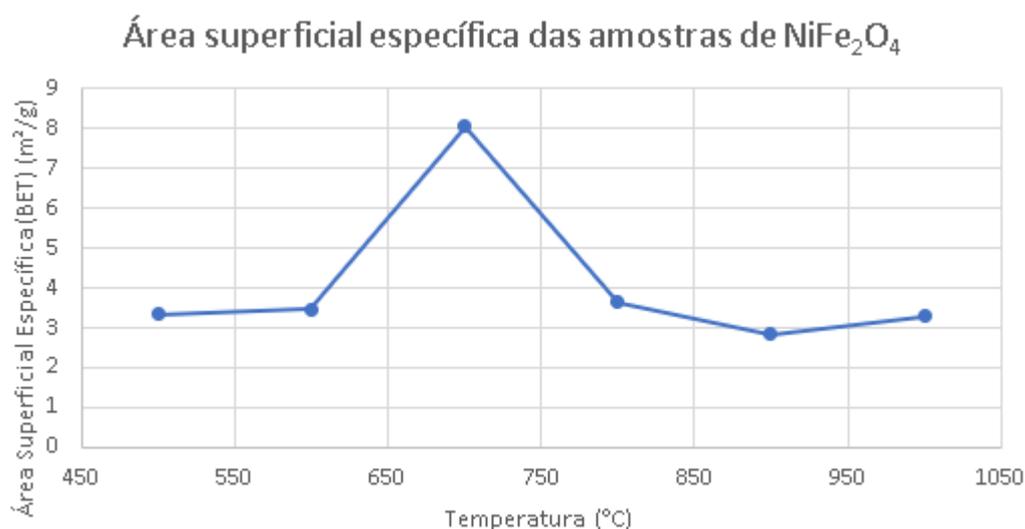


Figura 7– Variação da área superficial específica dos produtos da síntese em função da temperatura de SCS.

5.2 Caracterização do Nanotubo de Carbono

Os espectros Raman das amostras produzidas por CVD (figura 8), mostram as bandas D, G e G' das características do nanotubo de carbono (CNT) em 1339, 1575 cm^{-1} e 2692 cm^{-1} , respectivamente. A banda G' especifica o grau de pureza do CNT (6). O CNT possui uma intensidade de banda G' maior que as bandas D e G. Maior pureza do CNT implica menos carbonos amorfos e defeitos. A qualidade e a quantidade do CNT também podem ser medida pela relação (I_D/I_G). Esta relação está relacionada ao grau de grafitação do carbono (conversão de carbono amorfo, semi-ordenado ou livre em estrutura gráfica ordenada tridimensionalmente) (46).

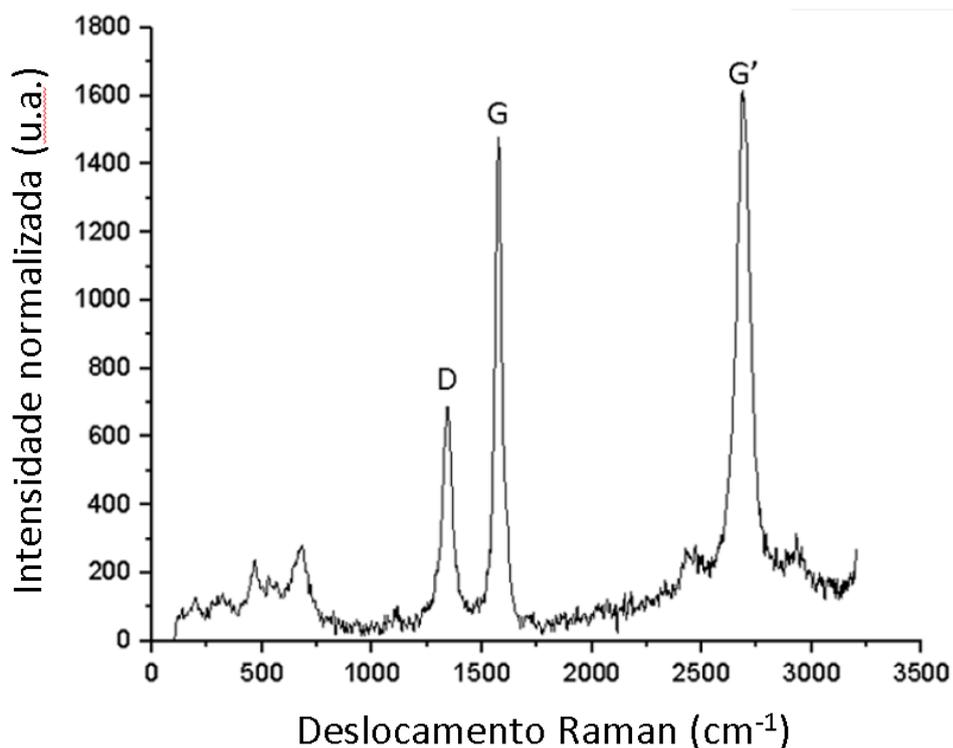


Figura 8 - Espectroscopia Raman da amostra de CNT sintetizada pela amostra de NiFe_2O_4 (700°C)

A amostra apresentou uma relação (I_D/I_G) de 0,466, que é considerado uma boa relação, devido a catalisadores com baixo grau de aglomeração e com alta área superficial tendem a produzir pouco carbono amorfo e alta densidade de CNT (47).

5.3 Reação de Transesterificação

Foram realizadas 5 reações de transesterificações do óleo de girassol, tendo o metanol como agente transesterificante. A Tabela 2 nos mostra um resumo dos catalisadores usados em cada uma das reações.

Tabela 2 - Catalisadores usados na Reações de Transesterificação para 100 mL de óleo de girassol.

Reações	Catalisadores
Teste 1	KOH (0,4 g)+ H ₂ SO ₄ (1,5 mL)
Teste 2	Nanotubos de carbono (0,4 g) + KOH (0,4 g)
Teste 3	Nanotubos de carbono (0,2 g) + Ferrita de Níquel (0,2 g) + KOH(0,4 g)
Teste 4	Ferrita de Níquel (0,4 g) + KOH (0,4 g)
Teste 5	KOH (0,8 g)

Como mostrado na Tabela 2 foi variado tanto as espécies dos catalisadores quando as suas quantidades, mantendo a quantidade de óleo de girassol constante em todas as reações. As reações foram avaliadas com relação a sua conversão, através de análises de FTIR, e os volumes obtidos de glicerina ao término da reação foram usados para os cálculos de rendimentos de reação.

Em todas as reações foi adicionado KOH, mas em quantidades menores para as reações com nanotubos de carbono e ferrita de níquel, com intuito de avaliar a suas capacidades como catalisadores na transesterificação. A vantagem em se utilizar os catalisadores heterogêneos (nanotubos de carbono e ferrita de níquel) é que estes podem ser removidos e reutilizados ao término da reação. Já com KOH e H₂SO₄ não é possível a reutilização, pois está na mesma fase que os reagentes e produtos da reação.

A Figura 9 exibe o espectro do biodiesel obtido em cada uma das reações. Analisando os gráficos, observa-se, para todas as reações, o aparecimento das absorções média axial de C-O entre 1166 cm⁻¹ e 1195 cm⁻¹ atribuídas ao alongamento dos grupos ésteres, comprovando a eficiência da reação de transesterificação.

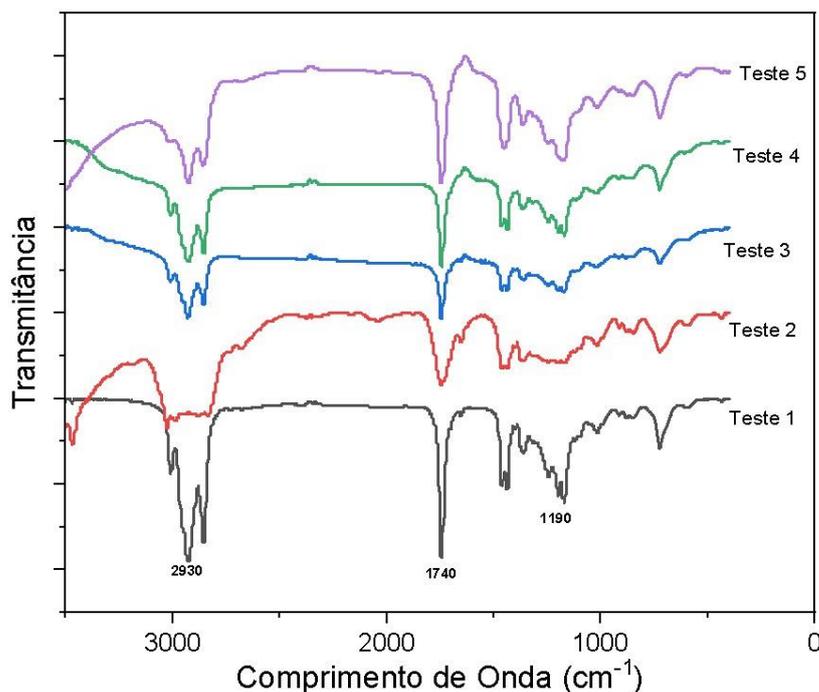


Figura 9 – FTIR das amostras de biodiesel obtido nas reações.

As absorções nas intensidades 2852 cm^{-1} a 3011 cm^{-1} presente nas amostras, são referentes as vibrações dos grupos CH_2 e CH_3 . Outras bandas destacadas estão na região de 1738 cm^{-1} e 1741 cm^{-1} correspondente às vibrações $\text{C}=\text{O}$ de ésteres. A existência de absorções a partir da região de 3200 cm^{-1} caracteriza o estiramento de ligações O-H . Como as amostras separaram fase facilmente, a banda de $-\text{OH}$ provavelmente não se deve ao glicerol, mas sim ao álcool residual que não foi completamente extraído da amostra.

Analisando os espectros da Figura 9, observa-se que as absorções dos produtos de todas as cinco reações de transesterificações se deram nas mesmas regiões. A metodologia descrita na reação denominada Teste 1, foi descrita por Samios, D. e colaboradores e mostra uma elevada conversão em biodiesel (48). Como os demais espectros têm as mesmas absorções é possível afirmar que a utilização tanto de nanotubos de carbono como de ferrita de níquel como catalisadores nestas reações juntamente com o KOH . Logo é possível concluir que é possível a substituição de metade do KOH usado nas reações de transesterificação por catalisadores heterogêneos, capazes de serem reutilizados. Estes dados são de extrema importância e relevantes do ponto de vista econômico e ambiental.

Após a realização da transesterificação há resquícios de álcool que foi utilizado em excesso, tanto na fração do biodiesel quanto do glicerol. Após evaporação do

agente transesterificante no rota-evaporador, o glicerol foi pesado para o cálculo do rendimento.

A tabela 3 mostra os valores dos rendimentos de cada uma das reações, assim como os valores utilizados para os cálculos.

Tabela 3- Rendimento das reações de transesterificação.

Reações	Massa de óleo de girasol usado (g)	Massa de glicerol se reação fosse 100% de rendimento (g)	Massa de glicerol obtida (g)	Rendimento da reação (%)
Teste 1	89,22	9,38	8,34	89
Teste 2	89,64	9,43	8,78	93
Teste 3	89,02	9,36	8,11	87
Teste 4	89,41	9,40	7,48	80
Teste 5	88,73	9,33	7,72	83

Todas as reações mostraram um ótimo rendimento, igual ou superior a 80%. A reação tomada como referência em termos de eficiência (Teste 1) mostrou rendimento de 89%. Observa-se que as reações com a substituição de 50% da quantidade de KOH por nanotubos de carbono (Teste 2) foi a de maior rendimento indicando a eficiência deste catalisador. Comparando as reações Teste 2 (0% em massa de catalisador ferrita de níquel), Teste 3 (25% em massa de catalisador ferrita de níquel) e Teste 4 (50% em massa de catalisador ferrita de níquel), observa-se que quando se aumenta a quantidade de ferrita de níquel e diminui a quantidade de nanotubos de carbono, ocorre uma ligeira diminuição do rendimento de reação, indicando que os nanotubos de carbono são catalisadores mais eficientes do que a ferrita de níquel para a reação de transesterificação.

5.4 Análise Econômica

O biodiesel é mais caro de produzir e tem um conteúdo energético ligeiramente inferior em comparação com os combustíveis fósseis. O alto custo de produção poderá reduzir o valor de mercado e o uso. Os custos de tecnologia, catalisador e matéria-prima são fundamentais para determinar o custo da produção de biodiesel (49). Foi realizado uma simulação simplificada da análise de viabilidade econômica.

Segundo Castellaneli, um sistema que tenha um reator principal, tanque decantador, destilador, bombas elétricas, equipamentos de controle de qualidade, filtros, sistema elétrico e automação custe R\$ 65.500,00 com uma vida útil de 10 anos, sendo assim a sua depreciação será de R\$ 6.550,00 e considerando os custos de operação anuais totalizando R\$ 39.507,00 (50). A tabela 4, mostra os investimentos necessários para o projeto.

Tabela 4 – Investimentos do projeto

ITEM	Valor (R\$)
Construção Civil	R\$ 90.000,00
Equipamentos, acessórios e peças	R\$ 65.500,00
Montagem	R\$ 9.500,00
Transporte dos equipamentos	R\$ 7.600,00
Total do investimento	R\$ 172.600,00

Os custos fixos são aqueles que não têm variação, independente do volume de produção, mesmo que, esses custos oscilam periodicamente, seja em função de ajustes na administração ou devido a uma melhor racionalização nos gastos. A tabela 5, mostra os custos fixos operacionais anuais, baseado no que foi proposto por Castenalli.

Tabela 5 – Custos fixos operacionais anuais

Descrição	% do valor inicial	Valor R\$
Serviços de Manutenção	1%	R\$ 650,00
Materiais de Manutenção	6%	R\$ 3.357,00
Despesas Gerais	45%	R\$ 27.050,00
Seguros	2%	R\$ 1.300,00
Outros custos fixos	1%	R\$ 650,00
Mão de obra operacional	4 funcionários	R\$ 6.500,00
TOTAL		R\$ 39.507,00

Os custos variáveis, ao contrário dos custos fixos, são aqueles que mudam conforme muda a quantidade do bem ou serviço que uma empresa produz e estão distribuídos na tabela 6.

Tabela 6 – Custos variáveis anuais de produção

ITEM	Valor (R\$)
Óleo de Girassol (120.000 L)	x
Metanol - (30000)	R\$ 300.000,00
CNT + KOH	R\$ 126.928,80
Energia Elétrica	R\$ 8.000,00
Venda de glicerina residual	-R\$ 25.200,00
Armazenagem do Óleo	R\$ 8.500,00
Outros	R\$ 4.000,00
Custos anual de análise	R\$ 10.800,00

O valor a ser pago no óleo de girassol foi variado, para avaliar o impacto dos custos da matéria-prima na análise de viabilidade econômica. O custo de matéria-prima pode variar consideravelmente com o aumento populacional, pois o óleo de girassol é um óleo comestível. A tabela 7 mostra a soma dos custos fixos com os custos variáveis, de acordo com o aumento do custo da matéria-prima por litro.

Tabela 7 – Custo variável e receitas do projeto

Custo da matéria-prima/litro (R\$)	Custo Anuais de Produção (R\$)
R\$ 0,50	R\$ 493.028,80
R\$ 0,60	R\$ 505.028,80
R\$ 0,70	R\$ 517.028,80
R\$ 0,80	R\$ 529.028,80
R\$ 0,90	R\$ 541.028,80

O valor a ser pago no óleo usado em larga escala é incerto. Apresenta-se a seguir, alguns cenários com diferentes preços do óleo de girassol para calcular o *payback*, a TIR e o VPL para verificar a viabilidade econômica do projeto. Como TMA para cálculo do VPL utilizou-se a taxa SELIC (11,75%). A tabela 8 apresenta a viabilidade econômica do projeto, para cálculo das receitas anuais, o preço de referência do biodiesel é de R\$ 6,80 segundo a ANP, que resultou em R\$ 47.600 de receitas mensais (51).

Tabela 8 – Viabilidade econômica do projeto

CMP (R\$/litro)	<i>Payback</i> (anos)	TIR	VPL
0,5	2,51	46%	R\$ 278.436,98
0,6	3,03	39%	R\$ 212.633,15
0,7	3,79	31%	R\$ 146.829,32
0,8	5,10	22%	R\$ 81.025,50
0,9	7,84	13%	R\$ 15.221,67

A partir dos resultados obtidos, é visível que, conforme o valor a ser pago na matéria-prima, o *payback* também aumenta, sendo que a TIR e o VPL se apresentam no sentido inversamente proporcional ao *payback*. No entanto, observou-se que valores até R\$ 0,90 por litro, o projeto ainda é viável no ponto de vista comercial, pois a partir desse valor o VPL ficará negativo e a TIR abaixo dos 11,75%, o que mostraria que o projeto seria inviável.

5.5 Oportunidade e Barreiras

Embora catalisadores homogêneos e heterogêneos tenham sido exaustivamente estudados, existem limitações na sua aplicação. A seguir, apresenta-se alguns dos desafios dos catalisadores:

1. Atualmente, a maioria dos catalisadores utilizados na produção industrial de biodiesel são homogêneos, mas testes catalisadores não são aplicáveis a todos os tipos de matérias-primas. Além disso, os catalisadores homogêneos têm o problema de não serem reutilizados ou regenerados, o que aumenta o custo da produção de biodiesel.
2. Catalisadores homogêneos sofrem dificuldades de separação. Catalisadores sólidos heterogêneos são simples de separar, mas ainda ficam aquém dos objetivos esperados para uso industrial, e o catalisadores residual tem grande impacto na qualidade do biodiesel.
3. A curta vida útil do catalisador, baixa taxa de reação e o alto custo de fabricação são os principais problemas dos catalisadores heterogêneos.
4. No caso de catalisadores homogêneos, existem problemas de envenenamento e contaminação do catalisador. Além disso, problemas de

lixiviação e saponificação do sítio ativo podem levar à geração de contaminação significativa. É necessário acelerar ainda mais a transição de catalisadores heterogêneos da pesquisa laboratorial para enriquecer os tipos de catalisadores existentes e alcançar aplicações em escala industrial para o biodiesel (52).

Em relação ao biodiesel, o Ministro de Minas e Energia, Alexandre Silveira, acredita que é possível o Brasil atingir uma mistura de 25% de biodiesel no combustível derivado de petróleo. Alexandre fez a declaração durante a Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (COP 28), em Dubai, nos Emirados Árabes.

A expectativa do governo é que as medidas previstas no projeto Combustível para o Futuro gerem investimentos de R\$ 250 bilhões em combustíveis renováveis. O texto define mandatos para fontes como diesel verde, combustível de aviação sustentável (SAF) e aumento de misturas de etanol na gasolina. Atualmente, o teor de biodiesel é de 12% (B12), e o cronograma do governo prevê B13 em 2024, B14 em 2025 e B15 em 2026. Segundo o Ministério de Minas e Energia, o aumento dependerá de uma análise técnica e econômica, viabilidade e decisão do CNPE (53).

5.6 Mercado para o Glicerol

O glicerol é um solvente orgânico não tóxico e de alto ponto de ebulição (290 °C) que é gerado em grandes quantidades como subproduto durante a produção de biocombustíveis, como o biodiesel (54). A crescente produção de biodiesel reduziu significativamente o preço do glicerol de nível industrial nos últimos anos. Contudo, encontrar uma nova aplicação para este produto poderia reduzir ainda mais o custo do biodiesel em comparação ao diesel de petróleo. Portanto, aplicações alternativas para o glicerol como matéria-prima de baixo custo precisa ser desenvolvidas, e as existentes precisam ser expandidas. As aplicações tradicionais do glicerol são como aditivos na indústria alimentícia (umectante, solvente antioxidante, adoçante, etc.) (55), médica, farmacêutica e de cuidados pessoais, extratos botânicos e intermediários químicos (56).

Embora a produção e utilização de glicerol tenham sido investigadas por muitos pesquisadores (57), o rápido aumento no processamento de biodiesel resultou na disponibilidade de um volume considerável de glicerol residual. Como resultado,

vários grupos de pesquisa em todo mundo estão focados em explorar novos usos possíveis para o glicerol, a fim de minimizar o custo do biodiesel (58). Duas ideias principais estão sendo investigadas, uma delas é a conversão catalítica de glicerol em materiais básicos para a produção de epicloriglicerina e para produção de aditivos de combustível oxigenado como intensificadores de octanagem, como éteres (59).

5.7 Tendências atuais em Biodiesel

O mercado altamente promissor de biocombustíveis está em seus estágios iniciais de desenvolvimento, mas sua popularidade está crescendo em todo o mundo. O desenvolvimento de biocombustíveis para comercialização em larga escala é limitado por questões tecnológicas e ambientais. No entanto, a redução do custo de produção e a subsequente implantação no mercado foram retratadas como um motivador chave para o sucesso (60). Os impactos socioeconômicos bioéticos, a segurança alimentar, o uso da terra, a sustentabilidade regional, o pré-tratamento da biomassa e a tecnologia de produção são os principais gargalos na produção e desenvolvimento de biodiesel. Esses gargalos existem nos aspectos técnicos ou políticos do desenvolvimento do biodiesel (61).

Há um interesse crescente na descarbonização da indústria e da sociedade através da utilização de biocombustíveis, especialmente aqueles provenientes de recursos não alimentares. É importante determinar a opinião pública, a consciência e o conhecimento sobre os biocombustíveis para verificar a aprovação do consumidor a este respeito. A descarbonização enfrenta desafios geopolíticos substanciais porque tem impacto direto na atual distribuição de recursos entre os países. São necessários avanços tecnológicos significativos e acordos políticos para estimular os biocombustíveis e a tecnologia agrícola, bem como a inovação em investigação e desenvolvimento e a tradução da indústria para minimizar as emissões de GEE e, ao mesmo tempo, aumentar o crescimento econômico. A crescente dependência do biocombustível também requer apoio contínuo à pesquisa e desenvolvimento para aumentar a produtividade agrícola, especialmente no mundo em desenvolvimento (62).

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho experimental, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- i) Foi possível obter biodiesel através do processo de transesterificação com todos os catalisadores avaliados.
- ii) Foi possível sintetizar os catalisadores ferrita de níquel, através da síntese por combustão em solução (SCS) e nanotubos de carbono através de deposição química (CVD).
- iii) A condição de ensaio que apresentou melhor rendimento, foi o teste 2 (nanotubo de carbono + KOH), com um rendimento de 93%, mostrando que o nanotubo de carbono é um excelente catalisador para a reação de transesterificação.

É importante destacar que o uso do óleo de girassol, ou a possibilidade do uso de outros óleos comerciais, bem como residuais (óleos de fritura), conjugam benefícios econômicos, ambientais e de saúde pública, devido a redução do uso de combustíveis fósseis para a produção de combustível. A reação de transesterificação também produz glicerol, que pode ser usado para a produção de vários outros materiais, o que contribui para diminuir os custos da produção do biodiesel.

O projeto só se torna viável, segundo a análise de viabilidade econômica, caso o valor da matéria-prima não exceda o valor de R\$ 0,90 por litro de óleo girassol, ou utilizar o óleo de fritura residual no lugar do óleo de girassol. Outra alternativa, é uma análise de reciclabilidade dos catalisadores, pois os catalisadores heterogêneos podem ser usados mais de uma vez em reações de transesterificação, o que reduzirá os custos do processo.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A gama de trabalhos que podem se aplicar a este tema é extensa. De certa forma, pode-se pensar em usar outros tipos de óleos na transesterificação, testando a eficiência dos catalisadores em diferentes óleos e fazendo a análise da eficiência dos catalisadores heterogêneos a cada uso na transesterificação.

A viabilidade econômica deste estudo apresentou resultados interessantes, porém, para avaliar a eficiência e viabilidade do uso desses catalisadores, será necessária a realização de testes de longa duração, para avaliar as consequências mecânicas e gerar um banco de dados para analisar as variáveis no rendimento da transesterificação.

REFERÊNCIAS

1. Demirbas A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Convers Manag* [Internet]. 2009;50(1):14–34. Available from:<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.001> \h
2. Dhawane SH, Kumar T, Halder G. Recent advancement and prospective of heterogeneous carbonaceous catalysts in chemical and enzymatic transformation of biodiesel. *Energy Convers Manag* [Internet]. 2018;167(May):176–202. Available from:<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.04.073>
3. I.E. Agency. Prospect of limiting the global increase in temperature to 2 1C is getting bleaker [Internet]. Available from:
http://www.iea.org/newsroomandevents/news/2011/may/name_19839_en.html
4. Knothe G, Razon LF. Biodiesel fuels. *Prog Energy Combust Sci* [Internet]. 2017;58:36–59. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>
5. Shah KA, Tali BA. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Mater Sci Semicond Process* [Internet]. 2016;41:67–82. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2015.08.013>
6. Kaufmann Junior CG, Zampiva RYS, Venturini J, dos Santos LM, Florence C, da Silva Fernandes E, et al. CNT sponges with outstanding absorption capacity and electrical properties: Impact of the CVD parameters on the product structure. *Ceram Int* [Internet]. 2019;45(11):13761–71. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.072>
7. R.Y.S. Zampiva, C. G. Kaufmann, J. Venturini, L. M. Santos, G. H. Yamashita, A. C. Viegas, M. J. Anzanello, C. t. Caten, C. P. Bergmann, A. K. Alves. Role of the fuel stoichiometry and post-treatment temperature on the spinel inversion and magnetic properties of NiFe₂O₄ nanoparticles produced by solution combustion synthesis, *Materials Research Bulletin*, Volume 138, 2021, 111238, ISSN 0025-5408, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111238>.
8. Li M, Zheng Y, Chen Y, Zhu X. Biodiesel production from waste cooking oil

- using a heterogeneous catalyst from pyrolyzed rice husk. *Bioresour Technol* [Internet]. 2014;154:345–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.070>
9. Dhawane SH, Kumar T, Halder G. Recent advancement and prospective of heterogeneous carbonaceous catalysts in chemical and enzymatic transformation of biodiesel. *Energy Convers Manag* [Internet]. 2018;167(May):176–202. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.04.073>
 10. Nabanita Ghosh, Gopinath Halder. Current progress and perspective of heterogeneous nanocatalytic transesterification towards biodiesel production from edible and inedible feedstock: A review, *Energy Conversion and Management*, Volume 270, 2022, 116292, ISSN 0196-8904, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116292>.
 11. Monika, Sangita Banga, Vinayak V. Pathak, Biodiesel production from waste cooking oil: A comprehensive review on the application of heterogenous catalysts, *Energy Nexus*, Volume 10, 2023, 100209, ISSN 2772-4271, <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2023.100209>.
 12. Shah M, Ali S, Tariq M, Khalid N, Ahmad F, Khan MA. Catalytic conversion of jojoba oil into biodiesel by organotin catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization. *Fuel* [Internet]. 2014;118:392–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.11.010>
 13. Shuit SH, Ong YT, Lee KT, Subhash B, Tan SH. Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: A review. *Biotechnol Adv* [Internet]. 2012;30(6):1364–80. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.02.009>
 14. Narasimhan M, Chandrasekaran M, Govindasamy S, Aravamudhan A. Heterogeneous nanocatalysts for sustainable biodiesel production: A review. *J Environ Chem Eng* [Internet]. 2021;9(1):104876. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104876>
 15. González ME, Cea M, Reyes D, Romero-Hermoso L, Hidalgo P, Meier S, et al. Functionalization of biochar derived from lignocellulosic biomass using microwave technology for catalytic application in biodiesel production. *Energy Convers Manag*. 2017;137:165–73.
 16. Shuit SH, Ng EP, Tan SH. A facile and acid-free approach towards the

- preparation of sulphonated multi-walled carbon nanotubes as a strong protonic acid catalyst for biodiesel production. *J Taiwan Inst Chem Eng* [Internet]. 2015;52:100–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.018>
17. Atadashi IM, Aroua MK, Abdul Aziz AR, Sulaiman NMN. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *J Ind Eng Chem* [Internet]. 2013;19(1):14–26. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2012.07.009>
 18. Knothe G, Razon LF. Biodiesel fuels. *Prog Energy Combust Sci* [Internet]. 2017;58:36–59. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>
 19. Shankar AA, Pentapati PR, Prasad RK. Biodiesel synthesis from cottonseed oil using homogeneous alkali catalyst and using heterogeneous multi walled carbon nanotubes: Characterization and blending studies. *Egypt J Pet* [Internet]. 2017;26(1):125–33. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.04.001>
 20. Dhawane SH, Kumar T, Halder G. Recent advancement and prospective of heterogeneous carbonaceous catalysts in chemical and enzymatic transformation of biodiesel. *Energy Convers Manag* [Internet]. 2018;167(May):176–202. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.04.073>
 21. Fan Y, Wu G, Su F, Li K, Xu L, Han X, et al. Lipase oriented-immobilized on dendrimer-coated magnetic multi-walled carbon nanotubes toward catalyzing biodiesel production from waste vegetable oil. *Fuel*. 2016;178:172–8.
 22. Knothe G, Razon LF. Biodiesel fuels. *Prog Energy Combust Sci* [Internet]. 2017;58:36–59. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>
 23. Shankar AA, Pentapati PR, Prasad RK. Biodiesel synthesis from cottonseed oil using homogeneous alkali catalyst and using heterogeneous multi walled carbon nanotubes: Characterization and blending studies. *Egypt J Pet* [Internet]. 2017;26(1):125–33. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.04.001>
 24. Dhawane SH, Kumar T, Halder G. Recent advancement and prospective of heterogeneous carbonaceous catalysts in chemical and enzymatic transformation of biodiesel. *Energy Convers Manag* [Internet]. 2018;167(May):176–202. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.04.073>
 25. Fan Y, Wu G, Su F, Li K, Xu L, Han X, et al. Lipase oriented-immobilized on

- dendrimer-coated magnetic multi-walled carbon nanotubes toward catalyzing biodiesel production from waste vegetable oil. *Fuel*. 2016;178:172–8.
26. Srivastava M, Ojha AK, Chaubey S, Materny A. Synthesis and optical characterization of nanocrystalline NiFe₂O₄ structures. *J Alloys Compd*. 2009;481(1–2):515–9.
 27. Prabhakaran T, Hemalatha J. Combustion synthesis and characterization of highly crystalline single phase nickel ferrite nanoparticles. *J Alloys Compd* [Internet]. 2011;509(25):7071–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.176>
 28. P. Dinka, A. Mukasayan. In situ preparation of oxide-based supported catalysts by solution combustion synthesis, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005), pp. 21627-21633.
 29. J. Zhou, D. Guo, Y. Zhang, P. Rao. Combustion synthesis of ZnFe Cr O₄ nanocrystallites for ceramic digital decoration, *Mater. Chem. Phys.*, 244 (2020), [10.1016/j.matchemphys.2020.122695](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122695).
 30. P. Dinka, A. Mukasayan. In situ preparation of oxide-based supported catalysts by solution combustion synthesis, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005), pp. 21627-21633.
 31. J. Venturini, R.Y.S. Zampiva, S. Arcaro, C.P. Bergmann. Sol-gel synthesis of substoichiometric cobalt ferrite (CoFe₂O₄) spinels: Influence of additives on their stoichiometry and magnetic properties, *Ceram. Int.*, 44 (2018), pp. 12381-12388, [10.1016/j.ceramint.2018.04.026](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.026).
 32. Arora N, Sharma NN. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diam Relat Mater* [Internet]. 2014;50:135–50. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2014.10.001>
 33. Sun DL, Hong RY, Liu JY, Wang F, Wang YF. Preparation of carbon nanomaterials using two-group arc discharge plasma. *Chem Eng J* [Internet]. 2016;303:217–30. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.098>
 34. Lima MD. Síntese de nanotubos de carbono por deposição química de vapor catalisada: correlação entre parâmetros de processo e características estruturais. 2007;1–121.
 35. Zampiva RYS, Kaufmann Junior CG, Pinto JS, Panta PC, Alves AK, Bergmann CP. 3D CNT macrostructure synthesis catalyzed by MgFe₂O₄

- nanoparticles—A study of surface area and spinel inversion influence. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2017;422:321–30. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.020>
36. G.M. Mathew, D. Raina, V. Narisetty, V. Kumar, S. Saran, A. Pugazhendhi, R. Sindhu, A. Pandey, P. Binod. Recent advances in biodiesel production: challenges and solutions. *Sci. Total Environ.*, 794 (2021), Article 148751
 37. REN21. Leading Biodiesel Producers Worldwide in 2019. <https://www.statista.com/statistics/271472/biodiesel-production-in-selected-countries/>
 38. S. Sh, E.R. Rene, V.E. Geo, A. Arun, K. Brindhadevi, A. Pugazhendhi. Biohythane production from organic waste: recent advancements, technical bottlenecks and prospects. *Int. J. Hydrogen Energy*, 46 (20) (2021), pp. 11201-11216
 39. K. Murnaghan. *A Comprehensive Evaluation of the EU's Biofuel Policy: from Biofuels to Agrofuels* (2017)
 40. M.A. Kalam, F. Noor, M. Farooq, H.C. Ong, M. Gul, M.E.M. Soudagar, S. Bashir, I.M.R. Fattah, L. Razzaq. Effect of additivized biodiesel blends on diesel engine performance, emission, tribological characteristics, and lubricant tribology. *Energies*, 13 (13) (2020), p. 3375
 41. F. Li, M.J. Hulsey, N. Yan, Y. Dai, C.H. Wang. Co-transesterification of waste cooking oil, algal oil and dimethyl carbonate over sustainable nanoparticle catalysts. *Chem. Eng. J.*, 405, Article 127036.
 42. G.S. Souza, M. M. Pires, J.M. Alves. Estudo da Viabilidade Econômica e do Risco de se Produzir Biodiesel em Sistema de Produção Contínua na Bahia. XII Seminário de Iniciação Científica da UESC.
 43. da Cunha THR, de Oliveira S, Martins IL, Geraldo V, Miquita D, Ramos SLM, et al. High-yield synthesis of bundles of double- and triple-walled carbon nanotubes on aluminum flakes. *Carbon N Y* [Internet]. 2018;133:53–61. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.03.014>
 44. J. Zhou, D. Guo, Y. Zhang, P. Rao. Combustion synthesis of ZnFe Cr O₄ nanocrystallites for ceramic digital decoration, *Mater. Chem. Phys.*, 244 (2020), p. 122695, [10.1016/j.matchemphys.2020.122695](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122695)
 45. N. Barakos, S. Pasiyas, N. Papayannakos. Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst. *Bioresour. Technol.*, 99 (2008), pp. 5037-5042

46. W.E. Pottker, R. Ono, M.A. Cobos, A. Hernando, J.F.D.F. Araújo, A.C.O. Bruno, S.A. Lourenço, E. Longo, F.A. La Porta. Influence of order-disorder effects on the magnetic and optical properties of NiFe₂O₄ nanoparticles. *Ceram. Int.*, 44 (2018), pp. 17290-17297, [10.1016/j.ceramint.2018.06.190](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.190)
47. A. Yasuda, N. Kawase, F. Banhart, W. Mizutani, T. Shimizu, H. Tokumoto. Graphitization mechanism during the carbon-Nanotube formation based on the In-Situ HRTEM observation. *J. Phys. Chem. B.*, 106 (2002), pp. 1849-1852
48. D. Samios, F. Pedrotti, A. Nicolau, Q.B. Reiznautt, D.D. Martini, F.M. Dalcin. A Transesterification Double Step Process – TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triblycerides. *Fuel Processing Technology* 90, (2009), pp. 599-605.
49. Diesel – Preços dos Combustíveis. Petrobrás. Disponível em: <https://precos.petrobras.com.br/w/diesel/mt#:~:text=Valor%20de%20referência%20do%20biodiesel,Fonte%3A%20ANP>. Acesso em: 20/01/2024.
50. Castellaneli, C. Utilização de biodiesel em veículos diesel: análise de viabilidade de um projeto de pequena escala. *Espacios (Caracas)*, v.36 p.4-4, 2015.
51. B. Tran, J.-F. Colomer, J.-P. Pirard, S. Lambert. Carbon nanotubes synthesis by the ethylene chemical catalytic vapour deposition (CCVD) process on Fe, Co, and Fe–Co/Al₂O₃ sol–gel catalysts. *Appl. Catal., A*, 318 (2007), pp. 63-69
52. Lin, L.; Cunshan, Z.; Vittayapadung, S.; Xiangqian, S.; Mingdong, D. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. *Appl. Energy* 2011,88,1020-1031.
53. Brasil pode chegar à mistura de 25% de biodiesel, diz ministro das Minas e Energia. *BiodieselBR*, 2023. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/regulacao/politica/brasil-pode-chegar-a-mistura-de-25-de-biodiesel-diz-ministro-das-minas-e-energia-041223>. Acesso em: 14 de janeiro de 2024.
54. P.U. Okoye, B.H. Hameed. Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 53 (2016), pp. 558-574
55. M.R. Monteiro, C.L. Kugelmeier, R.S. Pinheiro, M.O. Batalha, A.D. Cesar. Glycerol from biodiesel production: technological paths for Sustainability *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 88 (2018), pp. 109-122
56. S. Bagheri, N.M. Julkapli, W.A. Yehye. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 41 (2015), pp. 113-127

57. A. Salakkam, C. Webb. Production of poly(3-hydroxybutyrate) from a complete feedstock derived from biodiesel by-products (crude glycerol and rapeseed meal). *Biochem. Eng. J.*, 137 (2018), pp. 358-364
58. E. Santacesaria, R. Tesser, M. Di Serio, L. Casale, D. Verde. New process for producing epichlorohydrin via glycerol chlorination. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (3) (2010), pp. 964-970
59. E. Santacesaria, G.M. Vicente, M. Di Serio, R. Tesser Main technologies in biodiesel production: state of the art and future challenges *Catal. Today*, 195 (1) (2012), pp. 2-13
60. D. Chiaramonti, T. Goumas. Impacts on industrial-scale market deployment of advanced biofuels and recycled carbon fuels from the EU Renewable Energy Directive II. *Appl. Energy*, 251 (2019), Article 113351
61. D. Debnath, M. Khanna, D. Rajagopal, D. Zilberman. The future of biofuels in an electrifying global transportation sector: imperative, prospects and challenges. *Appl. Econ. Perspect. Pol.*, 41 (4) (2019), pp. 563-582.
62. Biofuels: Perspective for Sustainable Development and Climate Change Mitigation, *Biotechnology for Biofuels: A Sustainable Green Energy Solution..* Springer (2020), pp. 1-22