

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS CATALISADORES $ZnAl_2O_4$ E $KI/ZnAl_2O_4$ NA TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL.

A. C. Feitosa^{a1}; D. C. Barbosa²; S. M. P. Meneghetti²; A. C. M. F. Costa¹; J. Dantas¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Grupo de Síntese de Materiais Cerâmicos (GSMaC), Unidade Acadêmica Engenharia dos Materiais. Avenida Aprígio Veloso - 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande, PB, Brasil

²Universidade Federal de Alagoas, Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR)*, Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió – AL, Brasil

^aalexcaval2@hotmail.com

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho dos catalisadores $ZnAl_2O_4$ e $KI/ZnAl_2O_4$ nos processos de transesterificação e esterificação para obtenção de biodiesel. Os catalisadores foram sintetizados por reação de combustão e submetidos ao processo de impregnação via úmida utilizando KI como fonte de metal alcalino. Os catalisadores foram caracterizados por: DRX, MEV, TG, análise textural (BET) e testes catalíticos. A esterificação foi conduzida à 150°C com uma razão molar 1:4 ácidos graxos/metanol, enquanto a transesterificação do óleo de soja foi conduzida a 160°C com razão molar 1:6 óleo/metanol, ambas com tempo reacional de 1h utilizando 1% de catalisador. Os resultados mostram que a impregnação com KI favoreceu a um aumento de 17% na conversão em biodiesel na esterificação, enquanto que na transesterificação o aumento foi de apenas 4% quando comparados com as conversões obtidas pelos catalisadores antes e após a impregnação, indicando o potencial de aplicação na esterificação.

Palavras-Chave: $ZnAl_2O_4$, impregnação, esterificação, biodiesel.

INTRODUÇÃO

O emprego de catalisadores sólidos no processo de produção de biodiesel é considerado a alternativa mais promissora e por isso, é a mais amplamente estudada⁽¹⁾. Em escala de laboratório, diferentes tipos de catalisadores

heterogêneos têm sido desenvolvidos para catalisar reações de obtenção de biodiesel tais como MnO e TiO⁽²⁾, CaO/KF⁽³⁾, SrO/MgO⁽⁴⁾, Ca/Al/Fe₃O₄⁽⁵⁾, ZnAl₂O₄⁽⁶⁾, e até resíduos de coral⁽⁷⁾ e de casca de ovo⁽⁸⁾. Entre estes catalisadores, o espinélio ZnAl₂O₄ tem apresentado resultados satisfatórios na fotocatalise de oxidação do tolueno⁽⁹⁾, na redução catalítica do etanol⁽¹⁰⁾, como aditivos em óleo lubrificante⁽¹¹⁾ e como catalisador para produção de biodiesel a partir do óleo de fritura⁽¹²⁾ e na esterificação de ácidos graxos e transesterificação do óleo de soja⁽⁶⁾.

Por outro lado, a literatura indica, que o aumento do potencial catalítico de alguns sistemas heterogêneos para produção de biodiesel pode ser alcançado pela impregnação de uma fonte ativa como potássio, por exemplo. A presença deste metal nos sítios ativos de alguns sistemas heterogêneos tais como óxido de titânio⁽¹³⁾, alumina⁽¹⁴⁾, óxido de magnésio⁽¹⁵⁾ e bentonita⁽¹⁶⁾, tem indicado resultados satisfatórios na conversão em biodiesel .

Assim, o objetivo do presente trabalho é avaliar a eficiência do espinélio ZnAl₂O₄ como sintetizado e impregnado com iodeto de potássio (KI) no processo de esterificação de ácidos graxos e transesterificação do óleo de soja em biodiesel.

EXPERIMENTAL

Síntese por reação de combustão

O espinélio ZnAl₂O₄ foi sintetizado por reação de combustão, utilizando como agentes oxidantes o Zn(NO₃)₂.6H₂O (Vetec,P.A.) e o Al(NO₃)₃.9H₂O (Vetec,P.A.) e como agente redutor o (NH₂)₂CO (Vetec,P.A.). A mistura de reagentes foi misturada num recipiente de inox e conduzida para uma resistência elétrica, onde sob aquecimento a mistura formou uma fase líquida homogênea com a evolução de gases e conseqüente ignição e combustão da mistura reacional. A estequiometria da fase foi estabelecida de acordo com os princípios termodinâmicos da teoria dos propelentes e explosivos⁽¹⁷⁾.

Processo de impregnação

Para o processo de impregnação foi preparada uma solução aquosa de KI contendo 35% m/m. Para cada 5 g do suporte (ZnAl₂O₄) foram adicionados a 15 mL de solução do KI a 35% m/m, o que implica em um percentual de aproximadamente

58% de KI presente no sistema catalítico (suporte + agente promotor). Essa mistura suporte/agente promotor foi transferida para um balão volumétrico em um evaporador rotativo. A impregnação foi conduzida sob uma rotação de 40 rpm à 50 °C por 6 horas, seguindo o processo descrito na literatura ⁽¹⁸⁾. Posteriormente o material foi seco em uma estufa a 110 °C por 8 horas e calcinado a uma temperatura de 600°C durante 3 horas em forno mufla fechado.

Processo de esterificação

As reações de esterificação foram realizadas em reator de inox, à temperatura de 150°C em 1 hora com e sem catalisador, utilizando as razões molares 1:4 ácido graxo/metanol com 1% em massa de catalisador em relação à massa de ácidos graxos. As conversões obtidas foram calculadas a partir da diminuição do índice de acidez dos produtos em relação ao índice de acidez da mistura de ácidos graxos. Os índices de acidez foram determinados de acordo com a norma AOCS⁽¹⁹⁾.

Processo de transesterificação

As reações de transesterificação foram realizadas em reator de inox, à temperatura de 160°C em 1 hora com e sem catalisador, utilizando as razões molares 1:6 óleo de soja/metanol com 1% em massa de catalisador em relação à massa óleo de soja comercial.

O produto resultante da reação de transesterificação foi analisado quanto ao percentual de conversão em ésteres metílicos. As análises foram conduzidas em cromatógrafo a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetel "Select Biodiesel Glycerides + RG" (15m x 0,32mm x 0,45µm).

Caracterizações

A determinação das fases foi obtida por difratometria de raios-X com o auxílio de um difratômetro de raios-X SHIMADZU (modelo XRD 6000) utilizando-se fonte de radiação monocromática Cu-K α de $\lambda = 1,54^\circ$, com tensão de 40 Kv e uma corrente de 30 mA. As medidas varreram a faixa entre $2\theta = 15^\circ$ a 85° . Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu e acessou o banco de dados

JCPDF. A análise do tamanho de cristalito D_{hkl} para cada direção cristalográfica [hkl] foi calculada pelo uso da equação de Scherrier⁽²⁰⁾.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada no estudo da morfologia dos aglomerados de partículas das amostras, utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo XL30 FEG, marca Philips. A análise térmica das amostras de aluminato de zinco foi obtida em um equipamento da marca SHIMADZU modelo DTG 60H. A análise foi realizada utilizando $5 \pm 0,5$ mg das amostras, sendo acondicionadas em um suporte de alumina com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ numa faixa de temperatura variando o ambiente a 1000°C sob uma atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

A medida de área superficial completa e as isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas mediante adsorção de nitrogênio, utilizando um porosímetro modelo NOVA 3200e, marca Quantachrome. Para este ensaio a massa da amostra utilizada foi de 1,25g e o tratamento térmico $200^\circ\text{C}/6$ horas, com análise completa de 40 pontos. Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho de partículas por meio da equação (A)⁽²¹⁾:

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (A)$$

onde, D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g), ρ é densidade teórica (g/cm^3) e 6 é um fator calculado experimentalmente e adotado para partículas de formato consideradas esféricas.

RESULTADOS

A Figura 1 ilustra os resultados de difração de raios X das amostras antes e após o processo de impregnação com o KI. Mediante a análise dos perfis de difração de raios-X das amostras observa-se picos de difração bem definidos e intensos, característicos de material cristalino. A amostra como sintetizada (ZA)(Figura 1a) apresenta como fase majoritária a estrutura cristalina cúbica do espinélio ZnAl_2O_4 , identificada mediante a ficha padrão JCPDS 82-1036, além de apresentar traços de segunda fase ZnO , identificada mediante a ficha padrão JCPDS 36-1451.

A curva de difração de raios-X da Figura 1b ilustra o espectro de difração da amostra impregnada com o KI (amostra ZA/KI). O perfil de difração da amostra

impregnada apresenta picos bem finos e intensos característicos também de material cristalino, apresentando como fase principal o KI cristalino, identificado pela ficha padrão JCPDS 73-0382, tendo como fase secundária o $ZnAl_2O_4$ (ficha padrão JCPDS 82-1036). A presença do KI como fase principal na amostra impregnada, pode ser atribuído ao fato de que 57% da amostra ser constituída de KI, o qual após calcinação a 600°C adsorveu fisicamente ao suporte $ZnAl_2O_4$. Evagelista et al.⁽¹⁴⁾ em seus estudos, ao impregnarem KI ao suporte alumina, também encontraram como fase majoritária o KI, resultado similar aos encontrados no presente trabalho.

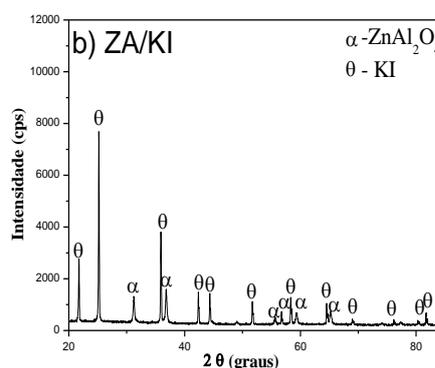


Figura 1 – Curvas de DRX: (a) $ZnAl_2O_4$ como sintetizado e (b) $ZnAl_2O_4$ impregnada com KI .

O tamanho de cristalito da amostra de $ZnAl_2O_4$ como sintetizado (ZA) foi de 33nm e da amostra impregnada com KI (ZA/KI) foi de 41nm, tamanhos de cristalito relativos ao pico de maior intensidade (311) da fase cristalina do espinélio $ZnAl_2O_4$. Pode-se observar que a amostra ZA/KI tem um tamanho de cristalito 19,5% maior que a amostra ZA. Esse fenômeno pode ser uma consequência da calcinação a 600 °C a qual a amostra sofre durante o processo de impregnação e que fornece energia suficiente para o crescimento dos cristais.

A Figura 2 e 3 ilustram os resultados de microscopia eletrônica de varredura da amostra como sintetizada e impregnada com KI, respectivamente. As micrografias da amostra como sintetizada (Figuras 2a e 2b) mostram que a amostra é constituída de aglomerados na forma de placas irregulares com diâmetros aproximados entre 15 e 20 μm e uma distribuição no tamanho uniforme (Figura 2a). Pode-se observar mediante a Figura 2b, que o aglomerado é formado por partículas menores que estão aglomeradas entre si por forças fortes.

Os resultados obtidos com a análise morfológica da amostra impregnada (Figura 3a e 3b) mostram que a espécie é constituída de blocos de aspecto rígido com tamanhos variáveis entre 10 a 40 μm (Figura 3a). O processo de impregnação

seguida da calcinação da amostra promoveu a coalescência de plaquetas com tamanhos menores que 1µm sobre blocos rígidos maiores (Figura 3b).

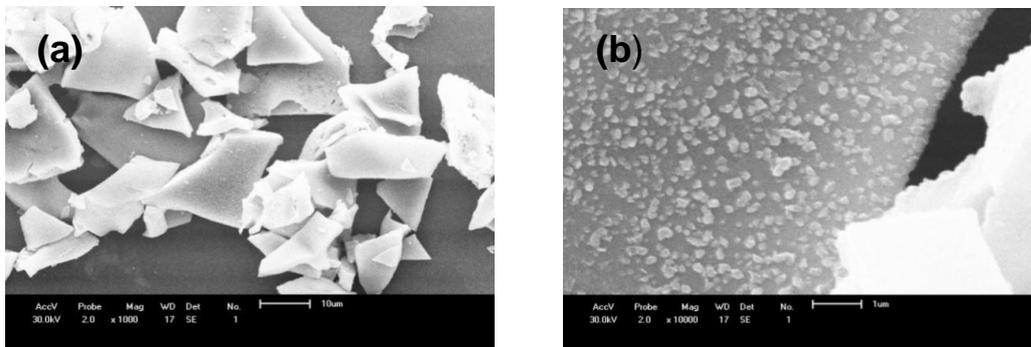


Figura 2 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra ZA: (a) escala de 10 µm e b) escala de 1 µm.

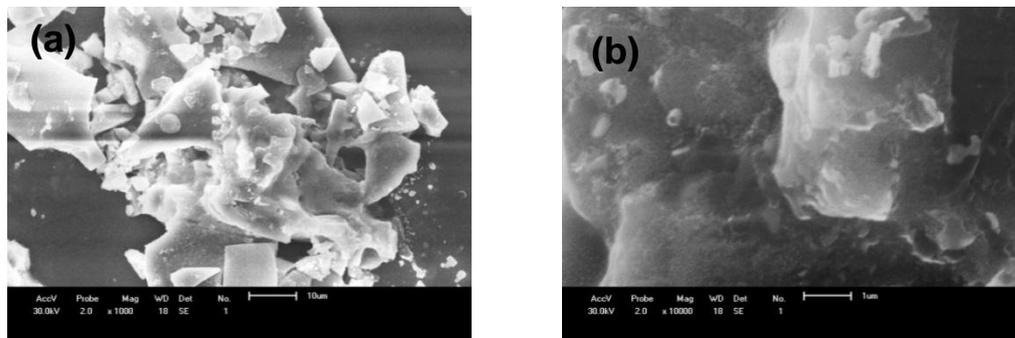


Figura 3 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra ZA/KI: (a) escala de 10 µm e b) escala de 1 µm.

A Figura 4 ilustra os resultados da análise termogravimétrica realizadas nas amostras ZA (Figura 4a) e ZA/KI (Figura 4b). A amostra como sintetizada, ZA, apresentou uma perda de massa de 0,5% (região A do termograma) correspondente a adsorção física da água, com a evolução da temperatura a amostra apresentou perda de massa de 0,36% (região B do termograma) correspondente a termodecomposição, que podemos atribuir à presença de precursores remanescentes. A amostra ZA apresentou ainda, um espectro termogravimétrico distinto. Com a evolução da temperatura observa-se que o espectro termogravimétrico sofre uma inclinação acentuada, indicando um ganho de massa expressivo. Esse comportamento pode ser atribuído ao fenômeno de turbulência em elevadas temperaturas⁽²²⁾.

O resultado obtido com a análise da amostra impregnada, ZA/KI (Figura 4b), mostrou que a amostra apresentou uma leve perda de massa quando a temperatura

atingiu o valor próximo a 15°C e procedeu-se até o valor de 37,6°C de temperatura. Essa perda de massa pode ser atribuída ao fluxo do gás de arraste que pode ter promovido um efeito de leveza sobre o porta amostra fazendo com que a termobalança registre como perda de massa. Com a evolução da temperatura a amostra ZA/KI apresentou uma perda de massa de 47,4%, quando a temperatura atinge o valor de 631,7°C; correspondente a termodecomposição do KI presente na amostra⁽²³⁾.

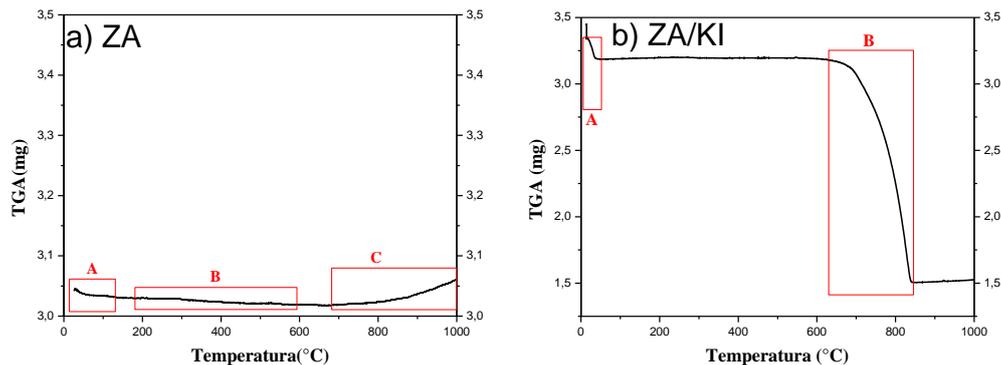


Figura 4 – Termogramas das amostras: (a) ZA e (b) ZA/KI.

A Figura 5 ilustra os resultados da análise textural das amostras ZA e ZA/KI. De acordo com a classificação da IUPAC⁽²⁴⁾, a amostra como sintetizada, ZA (Figura 5a) apresenta um espectro de isoterma com uma geometria similar a do tipo II, material com característica macroporosa ou não poroso. Entretanto, a amostra apresenta em seu perfil de adsorção/dessorção de N₂ histerese, bem alargada, e este fenômeno está associado a condensação capilar em estruturas mesoporosas, poros variando de 10-250 Å⁽²⁵⁾. A amostra apresenta ainda loop de histerese do tipo H2, morfologia irregular do tipo “garrafa” mesclado com histerese tipo H3 (poros apresentando formato de cunhas, cone e/ou placas paralelas)⁽²⁶⁾.

A amostra impregnada ZA/KI (Figura 5b) apresenta um espectro com geometria de isoterma do tipo II, característica de material macroporoso. O espectro da amostra apresenta ainda a formação de uma histerese, entretanto a histerese formada no espectro é bem mais discreta com uma tendência a sobreposição das linhas de adsorção/dessorção do gás N₂. A geometria da histerese apresentada pelo espectro da amostra impregnada é similar a do tipo H4, típica de poros com uma morfologia do tipo fenda, a qual é normalmente encontrada em materiais constituídos de agregados ou aglomerados de partículas com poros formando fendas nestes agregados, com tamanhos uniformes ou não⁽²⁷⁾.

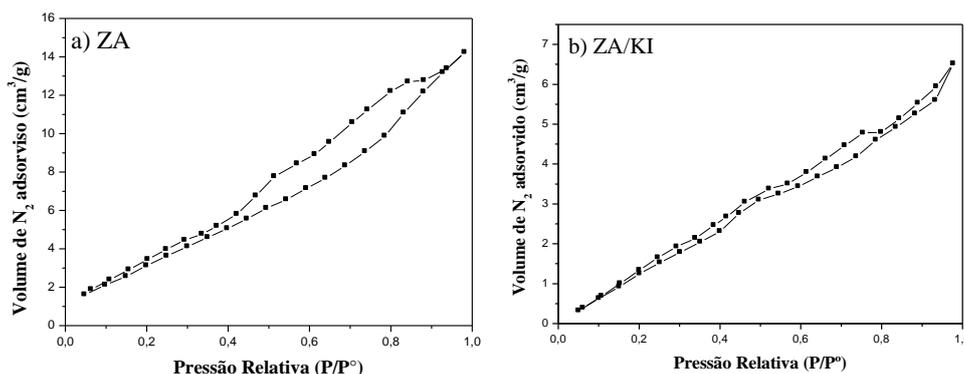


Figura 5 – Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio: (a) ZA e (b) ZA/KI.

Na Tabela 1 se encontram os valores de área superficial específica (S_{BET}), raio de poro (R_P), tamanho de partícula (T_p) e volume de poro (V_P) para as amostras ZA e ZA/KI. Pode-se observar que o processo de impregnação promoveu um aumento do tamanho de partícula da amostra impregnada (ZA/KI) com conseqüente diminuição da área superficial específica. O processo de impregnação da fonte de potássio ao suporte $ZnAl_2O_4$ promoveu uma diminuição de aproximadamente 62% da área superficial específica, acarretou ainda numa diminuição do volume de poros do suporte em torno de 57%, um indicativo de que houve a obstrução dos poros do suporte por parte do KI. Estes resultados são indicativos de que o processo de impregnação via úmida do KI ao suporte $ZnAl_2O_4$ foi eficiente.

Tabela 1 - Área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (T_p), raio de poro (R_p) e volume de poro (V_p) das amostras ZA e ZA/KI .

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	* T_p (nm)	R_P (Å)	V_P (cm^3/g)
ZA	14,8	86	17,8	0,021
ZA/KI	5,5	183	17,6	0,009

A Figura 6 ilustra os resultados de conversão obtidos com o emprego das amostras de catalisadores utilizadas no processo de esterificação dos ácidos graxos em biodiesel. As reações foram realizadas com e sem catalisador a fim de avaliar a conversão efetiva promovida pela ação do catalisador na reação. A amostra do catalisador $ZnAl_2O_4$ como sintetizada (ZA) apresentou uma conversão efetiva de apenas 3% de ésteres metílicos (biodiesel). Por outro lado, A amostra de $ZnAl_2O_4$ após impregnada com KI (ZA/KI) apresentou uma conversão efetiva de 20% de biodiesel. Considerando a conversão alcançada com o emprego do catalisador $ZnAl_2O_4$ como sintetizado, pode-se avaliar que o processo de impregnação com o KI

ao $ZnAl_2O_4$ aumentou o potencial catalítico do suporte em 17% de conversão em biodiesel. A conversão total obtida com o emprego do catalisador impregnado foi de 52% de biodiesel, o que mostra que esse sistema catalítico possui um potencial a ser pesquisado.

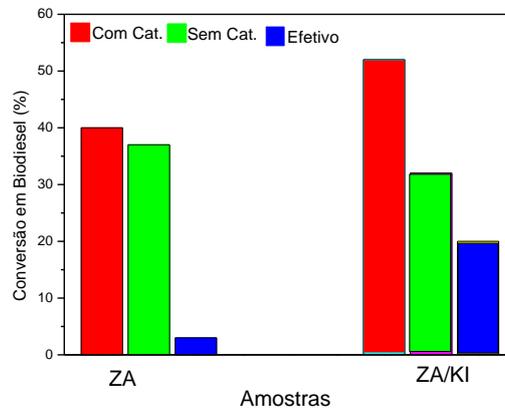


Figura 6 – Conversões alcançadas na reação de esterificação de ácidos graxos em biodiesel.

A Figura 7 ilustra os resultados de conversão em biodiesel alcançados pelas amostras ZA e ZA/KI no processo de transesterificação do óleo de soja em biodiesel. Devido às condições brandas de reação utilizadas no processo, as conversões em biodiesel das reações sem o emprego dos catalisadores foram inferiores a 1%, desta forma esses resultados foram desprezados e as conversões alcançadas foram atribuídas a ação efetiva dos catalisadores no processo de transesterificação do óleo de soja. A amostra ZA apresentou uma conversão efetiva de 5% de ésteres metílicos (biodiesel). Esse resultado pode ser considerado promissor tendo em vista as condições brandas de reação como razão molar, temperatura e quantidade de catalisador. A amostra ZA/KI apresentou uma conversão efetiva de 9% de ésteres metílicos (biodiesel). Pode-se observar que o KI impregnado ao suporte promoveu um aumento no potencial catalítico do suporte de 4%. Vale ressaltar que embora os resultados de conversão tenham sido baixos as condições brandas nas quais as reações foram realizadas mostram que esse sistema catalítico tem um potencial grande a ser explorado.

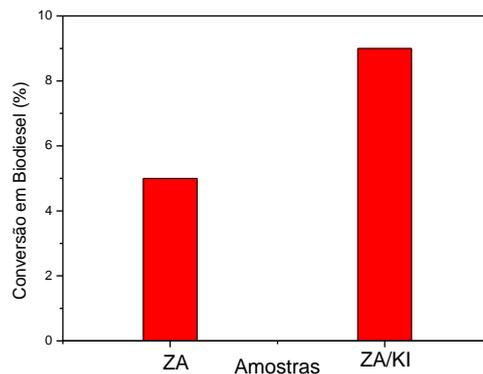


Figura 7 – Conversões alcançadas no processo de transesterificação do óleo de soja em biodiesel.

CONCLUSÕES

A síntese de combustão se mostrou efetiva na obtenção do aluminato de zinco cristalino como fase majoritária com características mesoporosas. O processo de impregnação com KI alterou as características morfológicas das amostras, promovendo um aumento no tamanho de partícula e diminuição do volume de poros do suporte aluminato de zinco, indicativo de que houve a obstrução dos poros por parte iodeto de potássio mostrando assim a eficiência do processo de impregnação via úmida. O processo de impregnação promoveu um aumento no potencial catalítico das amostras de $ZnAl_2O_4$ aumentando em 4% a conversão no processo de transesterificação e aumentando em 20% a conversão no processo de esterificação. Diante das condições brandas de reação empregadas podemos concluir que as amostras apresentaram conversão satisfatórias e que o $ZnAl_2O_4$ sem e com impregnação de KI é um material promissor para uso como catalisador na produção de biodiesel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZHANG, J., CHEN, S., YANG, R., YAN, Y. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. *Fuel*, v. 89, n.10, p.2939-2944, 2010.
- [2] GOMBOTZ, K.; PARETTE, R.; AUSTIC, G.; KANNAN, D.; MATSON, J.V. MnO and TiO solid catalysts with low-grade feed stocks for biodiesel production, *Fuel* v.92, p.9–15, 2012.
- [3] LIU, H.; SU, L.; SHAO, Y; ZOU, L. Biodiesel production catalyzed by cinder supported CaO/KF particle catalyst. *Fuel*, v.97, p.651–657, 2012.
- [4] DIAS, A. P. S.; BERNARDO, J.; FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N. Biodiesel production by soybean oil methanolysis over SrO/MgO catalysts: The relevance of the catalyst granulometry. *Fuel Processing Technology*, v.102, p.146–155, 2012.

- [5] TANG, S.; WANG, L.; ZHANG, Y.; LI, S.; TIAN, S.; WANG, B. Study on preparation of Ca/Al/Fe₃O₄ magnetic composite solid catalyst and its application in biodiesel transesterification. *Fuel Processing Technology*, v.95, p.84–89, 2012.
- [6] FEITOSA, A. C.; LEAL, E.; BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Characterization and Efficiency of ZnAl₂O₄ Spinel Synthesized by Combustion Reaction on the Esterification and Transesterification of Soybean Oil. *Materials Science Forum*, v.727-728, p.1919-1924, 2012.
- [7] ROSCHATA, W.; KACHA, M.; YOOSUK, B.; SUDYOADSUK, T.; PROMARAK, V. Biodiesel production based on heterogeneous process catalyzed by solid waste coral fragment. *Fuel*, v.98, p.194–202, 2012.
- [8] KHEMTHONG, P.; LUADTHONG, C.; NUALPAENG, W.; CHANGSUWAN, P.; TONGPREM, P.; VIRIYA-EMPIKUL, N.; FAUNGNAWAKIJ, K. Industrial egg shell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production. *Catalysis Today*, v.190, p.112– 116, 2012.
- [9] ZHU, Z.; ZHAO, Q.; LI, X.; LI, Y.; SUN, C.; ZHANG, G.; CAO, Y. Photocatalytic performances and activities of ZnAl₂O₄ nanorods loaded with Ag towards toluene. *Chemical Engineering Journal*, v.203, p.43–51, 2012.
- [10] FLURA, A.; CAN, F.; COURTOIS, X.; ROYER, S.; DUPREZ, D. High-surface-area zinc aluminate supported silver catalysts for low-temperature SCR of NO with ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.126, p.275 –289, 2012.
- [11] SONG, X.; ZHENG, S.; ZHANG, J.; LI, W.; CHEN, Q.; CAO, B. Synthesis of monodispersed ZnAl₂O₄ nanoparticles and their tribology properties as lubricant additives. *Materials Research Bulletin*, v.47, p.4305–4310, 2012.
- [12] ALVES, C.T.; OLIVEIRA, A. S.; CARNEIRO, S. A. V.; SANTOS, R. C. D.; MELO, S. A. B. V.; ANDRADE, H. M. C.; MARQUES, F. C.; TORRES, E. A. Transesterification of waste frying oils using ZnAl₂O₄ as heterogeneous catalyst. *Procedia Engineering*, v.42, p.1928– 1945, 2012.
- [13] SALINAS, D.; ARAYA, P.; GUERRERO, S. Study of potassium-supported TiO₂ catalysts for the production of biodiesel. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.117-118, p.260-267, 2012.
- [14] EVANGELISTA, J. P. C.; CHELLAPPA, T.; CORIOLANO, A. C. F.; V. J. F.; SOUZA, L. D.; ARAUJO, A. S. Synthesis of alumina impregnated with potassium iodide catalyst for biodiesel production from rice bran oil. *Fuel Processing Technology*, v.104, p.90–95, 2012.
- [15] ZHANG, X.; HUANG, W. Biodiesel Fuel Production through Transesterification of Chinese Tallow Kernel Oil Using KNO₃/MgO Catalyst. *Procedia Environmental Sciences*, v.11, p.757 – 762, 2011.
- [16] SOETAREDJO, F. E.; AYUCITRA, A.; ISMADJI, S.; MAUKAR, A. L. KOH/bentonite catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel. *Applied Clay Science*, v.53, p.341–346, 2011.
- [17] JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. *Combustion Flame*, v.40, p.71-79, 1981.
- [18] XIE, W.; LI, H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 255, p. 1-9, 2006.
- [19] AOCS. Official Method Cd 3d-63. Formerly Cd 3a-63. Reapproved, 1997.
- [20] AZÁROFF, L. V. *Elements of X-ray Crystallography*, McGraw-Hill Book Company, 1968.
- [21] REED, J. S. *Principles of Ceramics Processing*, 2^a ed., p.127, 1938.

- [22] IONASHIRO, M.; GIOLITO. Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial, Giz Editorial: São Paulo, 2005.
- [23] ALVES, A. A. Hidróxidos duplos lamelares aplicados a obtenção de biodiesel. 2009. 111p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN/RN, Natal.
- [24] IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Handbook, v.2, nº 2, p.57, 1976.
- [25] FIGUEIREDO, I. L. E; RIBEIRO, F. Catálise Heterogênea, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [26] GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface and Porosity, 2ª Edition, Academic Press, London, 1982.
- [27] LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. Catalysis Today, v.41, p. 207-219, 1998.

PERFORMANCE EVALUATION OF $ZnAl_2O_4$ AND $KI/ZnAl_2O_4$ CATALYST IN THE TRANSESTERIFICATION AND ESTERIFICATION TO OBTAIN BIODIESEL

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the performance of $ZnAl_2O_4$ and $KI/ZnAl_2O_4$ catalysts in transesterification and esterification reactions. $ZnAl_2O_4$ powders were synthesized by combustion reaction and KI was impregnated by wet impregnation. The catalysts were characterized by XRD, SEM, TGA and specific surface area. Transesterification reactions were conducted at 160 °C with oil to alcohol molar ratio of 1:6. Esterification reactions were conducted at 150 °C with alcohol molar ratio of 1:4. Reaction time was 1 h and catalyst amount 1%, for both reactions. Catalytic tests showed that the KI impregnation favored to a increase of 17% in the conversion in the esterification reaction. On the other hand, the conversion in the transesterification reaction was 4%, indicating that the impregnated catalyst has potential application for esterification reaction.

Key-words: $ZnAl_2O_4$, impregnation, esterification, biodiesel