



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto

Adônis Coelho

**Produção de biodiesel etílico utilizando óxidos mistos derivados de
hidróxidos duplos lamelares como catalisadores**

São José do Rio Preto
2016

Adônis Coelho

**Produção de biodiesel etílico utilizando óxidos mistos derivados de
hidróxidos duplos lamelares como catalisadores**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista – “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Boscolo

São José do Rio Preto
2016

Coelho, Adônis.

Produção de biodiesel etílico utilizando óxidos mistos derivados de hidróxidos duplos lamelares como catalisadores / Adônis Coelho. -- São José do Rio Preto, 2016

86 f. : il., tabs.

Orientador: Maurício Boscolo

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química. 2. Catálise heterogênea. 3. Biocombustíveis. 4. Biodiesel. 5. Óxidos. I. Boscolo, Maurício. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 541.128

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Adônis Coelho

**Produção de biodiesel etílico utilizando óxidos mistos derivados de
hidróxidos duplos lamelares como catalisadores**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista – “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Maurício Boscolo
UNESP – São José do Rio Preto/SP
Orientador

Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho
UNESP – Ilha Solteira/SP

Dr^a. Camila de Almeida Melo
UNESP – São José do Rio Preto/SP

São José do Rio Preto
24 de fevereiro de 2016

*Dedico esta conquista aos professores de
minha vida, que sutilmente me ensinaram
caminhos e mostraram um mundo novo.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que me foi dado;

A minha família, por tudo que me ensinaram;

Ao meu orientador, Professor Dr. Maurício Boscolo pela amizade, atenção, dedicação, paciência e ensinamentos;

Aos professores do Departamento de Química e Ciências Ambientais (DQCA) do IBILCE/UNESP, por contribuírem com a minha formação acadêmica;

Aos membros da banca, o Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho e a Dr^a. Camila de Almeida Melo, pelo aceite em participar da banca de defesa, contribuição e correção da dissertação;

Aos amigos do laboratório, os mestrandos Marcelo Mancini, Jéssika S. Rossi e Pâmela F. Guebara. Com vocês esses dois anos de mestrado ficaram mais fáceis e divertidos;

Ao amigo e grande incentivador, o doutorando José Carlos Quilles Júnior, pela importante força dada antes mesmo do início de meu mestrado e por sempre estar disposto a me ajudar. Obrigado Júnior!

A doutoranda Janaina Pires Borges, por sua disposição em ajudar com o cromatógrafo a gás sempre que era necessário e ao doutorando Olavo M. Perrone pela ajuda no uso de alguns equipamentos;

A Daniela C. de Oliveira Lisboa, Assistente de Suporte Acadêmico III, por toda ajuda, amizade e agradável companhia;

Ao Laboratório de Bioquímica e Microbiologia Aplicada (LBMA) da Professora Dr^a. Eleni Gomes do Departamento de Biologia, pela parceria;

Ao Laboratório de Estudos em Peptídeos (LEPE) da Professora Dr^a. Marcia Perez dos Santos Cabrera do Departamento de Química e Ciências Ambientais (DQCA), pelas análises de potencial zeta;

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (Lab. MEV), do Departamento de Física e Química da UNESP campus de Ilha Solteira e a Elton José de Souza, Assistente de Suporte Acadêmico IV, pela captura das imagens no MEV;

Ao CNPq pela bolsa concedida;

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigado!



(Calvin e Hobbes por Bill Watterson)

*“Eu,
um universo de átomos,
um átomo no universo”
(Richard Phillips Feynman)*

RESUMO

A produção e o consumo de biodiesel no Brasil e no mundo vem aumentando a cada ano em decorrência da busca por combustíveis menos poluentes e processos de produção mais baratos. Este biocombustível é produzido pela esterificação ou transesterificação de óleos ou gorduras com álcoois de cadeia curta. A catálise homogênea alcalina é a mais empregada na transesterificação gerando grandes quantidades de resíduos ao final do processo, já os catalisadores heterogêneos, menos usados em razão do custo e eficiência, são facilmente separados do produto final e ainda melhoram a qualidade do glicerol residual. O uso do etanol na produção do biodiesel fortalece a agroindústria brasileira, porém possui como principal desvantagem a sua higroscopicidade, o que pode favorecer a reação de saponificação afetando a qualidade do biodiesel e dificultando seu processo de produção. Neste trabalho, hidróxidos duplos lamelares tipo hidrotalcitas e piroauritas com substituição parcial de Mg e Al por Ba, Cu, Zn e Fe foram estudados como precursores de óxidos metálicos com atividade catalítica transesterificante na produção de biodiesel etílico de óleo de soja e caracterizados por TGA, DSC, FTIR-ATR, BET, XRD e SEM. Cromatografia em fase gasosa (GC-FID) foi empregada na quantificação dos produtos. Foram testadas 40 variações dos catalisadores, sendo 20 em cada temperatura de calcinação (450 e 600°C). Dentre os materiais estudados, aqueles contendo Ba houve formação de fase secundária e os materiais com zinco e cobre obtiveram alta cristalinidade, maior perda de massa quando calcinados e altas áreas superficiais. Nos testes catalíticos em recipientes fechados com pressão autogerada a 120°C por 12 horas utilizando razão 1:20 (massa óleo/massa etanol) e com 20% (massa catalisador/massa óleo). Os materiais de referência (hidrotalcita e piroaurita sem modificações calcinadas a 450°C) proporcionaram conversões em biodiesel de 42 e 26%, respectivamente. Em geral, os materiais tipo piroaurita obtiveram rendimentos menores que os materiais tipo hidrotalcita, com destaque para o material com substituição de 10% de magnésio por zinco e 10% de alumínio por ferro calcinado a 450°C que atingiu 61% de conversão em biodiesel nas condições testadas, e o pior resultado foi conseguido com o material tipo piroaurita preparado com 10% de cobre em substituição ao magnésio calcinado a 450°C, que atingiu 15% de conversão.

Palavras-chave: Bioenergia. Biodiesel etílico. Catálise heterogênea. Hidrotalcita. Piroaurita.

ABSTRACT

Both the production and consumption of biodiesel have constantly increased worldwide and in Brazil due to a search for fuels which pollute less and production processes which cost less as well. Such biofuel is produced by means of esterification and transesterification of oils or fat with short-chain alcohols. Alkaline homogeneous catalysis is still widely used in transesterification, even though it generates a massive amount of residues at the end of the process; however, heterogeneous catalysts are not employed so frequently because they are more costly and less efficient. Nevertheless, they can be easily separated from the final product and improve the quality of residual glycerol. Although the use of ethanol in the production of biodiesel strengthens the Brazilian agro-industry, it poses a disadvantage: its hygroscopicity, which can generate a saponification reaction and, thus, affect the quality of the biodiesel and make its production process more difficult. In this study, we analyzed lamellar double hydroxides from hydrotalcite and pyroaurite types, with a partial substitution of Mg and Al for Ba, Cu, Zn, and Fe. We studied as metal oxide precursors with a transesterification catalytic activity on production of ethyl biodiesel from soybean oil and characterized them through TGA, DSC, FTIR-ATR, BET, XRD, and SEM. Gas chromatography (GC-FID) was used for products quantification. We conducted tests with 40 variations of catalysts, 20 for each calcination temperature (450 and 600°C). Among the studied materials, those with Ba presented a secondary phase formation and materials with zinc and copper showed high crystallinity, high mass loss when calcined and high surface areas. In closed containers with auto-generated pressure at 120°C for 12h using the ratio 1:20 (oil mass/ ethanol mass) and 20% (catalyst mass/ oil mass), the reference materials (hydrotalcite and pyroaurite, without modifications, calcined at 450°C) yielded biodiesel conversions between 42 and 26%, respectively. Among all materials, pyroaurite obtained smaller yields compared to those from hydrotalcite materials, especially the material with a 10% substitution of magnesium for zinc and 10% of aluminum for iron calcined at 450°C, which reached 61% conversion into biodiesel on tested conditions. Pyroaurite material prepared with 10% copper substituting calcined magnesium at 450°C and reaching 15% conversion showed the worst result.

Keywords: Biofuel. Ethyl biodiesel. Heterogeneous catalysis. Hydrotalcite. Pyroaurite.

APRESENTAÇÃO DO GRUPO DE PESQUISA

A dissertação aqui apresentada é parte de um projeto maior, cujo título é “Óxidos metálicos estruturados como catalisadores na produção de biodiesel etílico e a sinergia com a biocatálise e energias de alta-frequência”, com financiamento do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (processo 405620/2013-6). O principal objetivo é o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos baseados em óxidos metálicos derivados de hidróxidos duplos lamelares para produção de biodiesel etílico em processo contínuo e em sinergia com a biocatálise e energias de alta frequência (ultrassom e micro-ondas) em substituição à catálise homogênea. Os novos catalisadores heterogêneos devem atender satisfatoriamente aos seguintes requisitos: Ser de baixo custo e preferencialmente conter elementos abundantes; não ser sensível a água; ser robusto (recicláveis, não fragmentar ou sofrer lixiviamento); apresentar altos rendimentos em condições brandas e de cinética favorável e gerar glicerol de boa qualidade, preferencialmente.

O projeto tem como coordenador o Prof. Dr. Maurício Boscolo, integrante do Grupo de Bioenergia da UNESP e atua junto ao Departamento de Química e Ciências Ambientais do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – IBILCE/UNESP, campus de São José do Rio Preto. Os colaboradores do projeto são os professores doutores Cícero Wellington Brito Bezerra (DEQU-UFMA), João Cláudio Thoméo (IBILCE-UNESP), Eleni Gomes (IBILCE-UNESP), Roberto da Silva (IBILCE-UNESP) e Peter C. Ford (Universidade da Califórnia em Santa Bárbara).

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

a	Dimensão da célula unitária do cristal
Å	Ångström
A ^{m-}	Ânion com carga m-
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
B100	Biodiesel puro (100%)
B3	Diesel comercial com adição de 3% de biodiesel
c	Distância das intercamadas
CEN	Comité Européen de Normalisation
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
d	Índices de Miller
D	Tamanho médio dos cristalitos
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Primeira derivada da curva TGA
EBB	European Biodiesel Board
EtOH	Etanol
EUA	Estados Unidos da América
FTIR-ATR	Espectrofotometria no infravermelho por reflectância total atenuada
GC-FID	Cromatografia a gás com detector por ionização de chama
ha	Hectare
HDL	Hidróxido duplo lamelar
HT	Hidrotalcita
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IEA	International Energy Agency
M ²⁺	Cátion bivalente
M ³⁺	Cátion trivalente
MetOH	Metanol
mmol	Milimol
mEq	Miliequivalente
mV	Milivolts
NBB	National Biodiesel Board
PA	Piroaurita
rpm	Rotações por minuto
S _{BET}	Área superficial específica pelo método Brunauer, Emmet e Teller
SBRT	Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
SPD	Superintendência de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico
SRP	Superintendência de Refino e Processamento de Gás Natural
TGA	Análise termogravimétrica
Ton.	Tonelada
u.a.	Unidade arbitrária
UE	União Europeia
XRD	Difração de raios X
δ	Deformação angular (<i>Sigma</i>)
θ	Ângulo de difração (<i>Teta</i>)
λ	Comprimento de onda (<i>Lambda</i>)
ν	Estiramento simétrico ou assimétrico (<i>Ni</i>)
ζ	Potencial zeta (<i>Zeta</i>)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação geral de transesterificação para obtenção de biodiesel.....	10
Figura 2. Reações catalisadas por lipases.....	16
Figura 3. Mecanismo de transesterificação ácida homogênea de óleos vegetais.....	17
Figura 4. Mecanismo de transesterificação alcalina homogênea de óleos vegetais.....	18
Figura 5. Mecanismo de transesterificação por catálise heterogênea com sítios básicos de óleos vegetais.....	19
Figura 6. Mecanismo de transesterificação por catálise heterogênea com sítios ácidos de óleos vegetais.....	20
Figura 7. Representação esquemática da estrutura do tipo HT.....	24
Figura 8. Frascos de vidro com tampa de borracha e lacre de alumínio utilizado como reator e agitador magnético com aquecimento utilizado para as reações de transesterificação. (A) Frasco de vidro, lacre de borracha e tampa de alumínio, (B) Frasco lacrado com os reagentes, o catalisador e a barra de agitação magnética, (C) Agitador magnético com suporte metálico adaptado onde foram conduzidas as reações.....	33
Figura 9. Exemplo de termograma típico da decomposição de HDLs com indicação dos pontos referentes aos eventos térmicos e respectivas perdas de massa.....	35
Figura 10. Termogramas dos materiais sintetizados realizados em atmosfera de nitrogênio, de 100 a 550°C com taxa de aquecimento de 15°C min ⁻¹	36
Figura 11. Primeira derivada das curvas de TGA dos materiais sintetizados realizados em atmosfera de nitrogênio, de 100 a 550°C com taxa de aquecimento de 15°C min ⁻¹	39
Figura 12. Curvas de DSC dos materiais sintetizados realizados em atmosfera de nitrogênio, de 100 a 530°C com taxa de aquecimento de 15°C min ⁻¹	42
Figura 13. Espectros no infravermelho das séries sintetizadas não calcinadas.....	45
Figura 14. Difractogramas dos materiais sintetizados não calcinados.....	47
Figura 15. Exemplos de difratogramas dos materiais sintetizados calcinados à 450°C.....	50
Figura 16. Típico cromatograma de GC-FID do biodiesel etílico de óleo de soja produzido. 1 – palmitato de etila, 2 – padrão interno (heptadecanoato de metila), 3 – oleato de etila, 4 – linoleato de etila e 5 linolenato de etila, sendo (B) a ampliação do (A) no intervalo entre 18 e 28 minutos.....	52
Figura 17. Micrografias obtidas por SEM para os materiais precursores dos catalisadores (não calcinados).....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Capacidade instalada de biodiesel (B100), segundo unidades produtoras – 2013.....	5
Tabela 2. Produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões e unidades da Federação – 2009-2014.....	6
Tabela 3. Produção de biodiesel na UE em 2011 e capacidade de produção em 2012 em toneladas	8
Tabela 4. Características das principais culturas oleaginosas no Brasil.....	11
Tabela 5. Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) no Brasil – 2009 a 2014..	11
Tabela 6. Estrutura geral de um triacilglicerídeo e composição porcentual dos ácidos graxos presentes na estrutura do óleo de soja.....	12
Tabela 7. Características físico-químicas do óleo de soja.....	13
Tabela 8. Vantagens e desvantagens na utilização de metanol e etanol na produção de biodiesel.	14
Tabela 9. Resumo de alguns trabalhos que utilizam catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel.....	22
Tabela 10. Combinação de cátions que podem ser usados na síntese de HDLs.....	24
Tabela 11. Propriedades dos elementos que foram utilizados no trabalho.....	26
Tabela 12. Diferentes materiais tipo HT e PA sintetizados para o referido estudo.....	29
Tabela 13. Perda de massa da análise termogravimétrica em porcentagem no 1º e 2º evento e perda de massa total.....	37
Tabela 14. Variação de entalpia no 1º e no 2º evento das curvas de DSC.....	41
Tabela 15. Área superficial específica S_{BET} dos catalisadores calcinados a 450 e 600°C em $m^2 g^{-1}$.	44
Tabela 16. Parâmetros de rede dos materiais sintetizados obtidos na análise de XRD.....	49
Tabela 17. Rendimentos do biodiesel em porcentagem referentes aos testes catalíticos nas duas temperaturas de calcinação dos catalisadores (450 e 600°C).....	53
Tabela 18. Médias de conversão em biodiesel das séries de catalisadores empregados.....	53
Tabela 19. Resultados das análises dos catalisadores selecionados para dar continuidade ao trabalho.....	54
Tabela 20. Adsorção de CO_2 em $mmol g^{-1}$ pelos catalisadores.....	55
Tabela 21. Adsorção de butilamina em $mmol g^{-1}$ pelos catalisadores.....	56
Tabela 22. Valores em mV obtidos na análise de potencial zeta dos catalisadores.....	56

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Evolução da produção de biodiesel (B100) – 2005-2014.....	4
Gráfico 2. Evolução anual do consumo de biodiesel entre 2008 e 2014 dos EUA, Brasil, Alemanha e Argentina em milhões de m ³	9
Gráfico 3. Número de publicações de trabalhos com HDLs nos últimos anos.....	25
Gráfico 4. Número de publicações de trabalhos com HDLs voltados para catálise nos últimos anos.	26
Gráfico 5. Valores de conversão em biodiesel etílico obtido nas diferentes temperaturas (°C) e tempos (h) de reações testados utilizando hidrotalcita, MgAl como catalisador.....	51

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Equação de Scherrer para o cálculo do tamanho do cristalito.....	31
Equação 2. Equações utilizadas para o cálculo do rendimento dos ésteres produzidos a partir da reação de transesterificação: (A): determinação da massa teórica esperada (M_e); (B): determinação da massa inicial de triglicerídeos (M_o); (C): determinação do rendimento da síntese (R).....	34

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1	Aspectos e produção de biodiesel.....	2
2.1.1	<i>Histórico.....</i>	2
2.1.2	<i>Definições de biodiesel.....</i>	3
2.1.3	<i>Perspectiva nacional e global.....</i>	3
2.1.4	<i>Produção do biodiesel.....</i>	9
2.1.5	<i>Matérias-primas.....</i>	10
2.1.5.1	<i>Óleo de soja.....</i>	12
2.1.5.2	<i>Uso do etanol como insumo para biodiesel.....</i>	13
2.1.6	<i>Catálise enzimática, catálise homogênea ácida ou básica e catálise heterogênea.....</i>	15
2.2	Catálise heterogênea.....	19
2.3	Catálise heterogênea para produção de biodiesel.....	21
2.4	Hidróxidos duplos lamelares e óxidos metálicos mistos.....	22
2.5	Propriedades dos elementos utilizados no trabalho.....	26
3	OBJETIVO.....	27
3.1	Objetivo geral.....	27
3.2	Objetivos específicos.....	27
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	28
4.1	Materiais.....	28
4.2	Síntese, caracterização dos materiais e produção de biodiesel.....	28
4.2.1	<i>Síntese dos materiais tipo hidrotalcita.....</i>	28
4.2.2	<i>Produção dos óxidos metálicos mistos.....</i>	29
4.2.3	<i>Caracterização dos materiais sintetizados:.....</i>	29
4.2.3.1	<i>Análise termogravimétrica (TGA).....</i>	29
4.2.3.2	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....</i>	30
4.2.3.3	<i>Área superficial específica (método BET).....</i>	30
4.2.3.4	<i>Espectrofotometria no infravermelho (FTIR-ATR).....</i>	30
4.2.3.5	<i>Difração de raios X (XRD).....</i>	30
4.2.3.6	<i>Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....</i>	31

4.2.3.7	<i>Basicidade dos óxidos catalisadores.....</i>	32
4.2.3.8	<i>Acidez dos óxidos catalisadores.....</i>	32
4.2.3.9	<i>Potencial zeta (ζ).....</i>	32
4.2.4	<i>Produção de biodiesel.....</i>	33
4.2.5	<i>Caracterização do biodiesel produzido:.....</i>	34
4.2.5.1	<i>Cromatografia a gás com detector por ionização de chama (GC-FID).....</i>	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1	<i>Caracterização dos materiais e produção de biodiesel.....</i>	35
5.1.1	<i>Caracterização dos materiais sintetizados:.....</i>	35
5.1.1.1	<i>Análise termogravimétrica (TGA).....</i>	35
5.1.1.2	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....</i>	40
5.1.1.3	<i>Área superficial específica (método BET).....</i>	43
5.1.1.4	<i>Espectrofotometria no infravermelho (FTIR-ATR).....</i>	45
5.1.1.5	<i>Difração de raios X (XRD).....</i>	47
5.1.1.6	<i>Determinação da temperatura e do tempo de reação.....</i>	50
5.1.2	<i>Quantificação do biodiesel produzido:.....</i>	51
5.1.2.1	<i>Cromatografia a gás com detector por ionização de chama (GC-FID).....</i>	51
5.1.3	<i>Escolha do melhor catalisador.....</i>	54
5.1.3.1	<i>Basicidade dos óxidos catalisadores.....</i>	54
5.1.3.2	<i>Acidez dos óxidos catalisadores.....</i>	55
5.1.3.3	<i>Potencial zeta (ζ).....</i>	56
5.1.3.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....</i>	57
6	CONCLUSÃO.....	60
7	ESTUDOS EXTRAS.....	61
7.1	<i>Efeito do açúcar e do amido como bio-molde nos HDLs e seus óxidos provenientes.....</i>	61
7.2	<i>Produção de biodiesel etílico utilizando cavitação por ultrassom.....</i>	71
8	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	74
9	REFERÊNCIAS.....	75

1. INTRODUÇÃO GERAL

A busca por segurança energética e da aceitação generalizada das crescentes emissões de CO₂ de origem antropogênica e alterações climáticas associadas à combustão de fósseis derivados de fontes de carbono, está conduzindo pesquisas no âmbito acadêmico e comercial visando novas rotas para combustíveis tidos como sustentáveis a fim de atender às demandas de uma população mundial crescente (LEE; WILSON, 2015).

O biodiesel surgiu como um substituto viável ao diesel, sendo indiferente ao possível esgotamento dos combustíveis fósseis e reduzindo a degradação ambiental (REFAAT, 2011).

A catálise homogênea é a principal rota de produção de biodiesel utilizada atualmente, no entanto a substituição desta pela heterogênea pode trazer muitas vantagens ao processo, principalmente em se tratando da separação do catalisador do meio reacional, como também a menor formação de resíduos e a melhora da pureza e da seletividade do produto de interesse (CORMA et al., 2005).

Os óxidos provenientes da calcinação de hidróxidos duplos lamelares (HDLs) estão entre os catalisadores heterogêneos mais empregados nas reações de transesterificação. Estes materiais contêm metais que atuam como sítios ativos e apresentam grandes áreas superficiais com cristais de dimensões reduzidas, o que não ocorre com os materiais não lamelares. Ademais, os HDLs têm recebido relevante atenção do ponto de vista ambiental e econômico por serem constituídos de materiais abundantes, de simples manuseio, atóxicos, de fácil separação do meio reacional, recicláveis e de baixo custo (XU et al., 2011).

Posto isso, este trabalho tem por intuito contribuir com o desenvolvimento científico e tecnológico acerca da produção de biodiesel de forma eficiente e menos poluente utilizando óxidos metálicos mistos provenientes de hidróxidos duplos lamelares como catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação para produção de biodiesel etílico.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aspectos e produção de biodiesel

2.1.1 Histórico

Em 1853, Duffy e Patrick conduziram pela primeira vez o processo de transesterificação de óleos vegetais. Este evento ocorreu muitos anos antes do desenvolvimento do primeiro motor a combustão interna com ignição por compressão no ano de 1893 (FERREIRA, 2007).

O conceito de biocombustíveis é bem antigo. Foi o engenheiro alemão Rudolph Christian Karl Diesel (1858-1913), quem idealizou o óleo vegetal como combustível para seu motor (motor a diesel). Em 1898, o motor de Diesel foi apresentado oficialmente na Feira Mundial de Paris e o combustível então utilizado era o óleo de amendoim (FERREIRA, 2007).

Por volta de 1911 e 1912, Diesel fez a famosa afirmação: “O uso de óleos vegetais como combustível de motor pode parecer insignificante hoje. No entanto, tais óleos podem tornar-se, no decorrer do tempo tão importantes como os produtos de petróleo e o carvão no presente momento”.

Diesel mostrou ao mundo uma nova possibilidade de combustíveis, porém o biodiesel não recebeu atenção muito grande de investidores e da indústria na época, visto que a indústria petroquímica estava bem consolidada. Foi nas décadas de 70 e 80 com a crise mundial do petróleo, que o interesse por fontes alternativas de energia surgiu como possível solução para a crise que se vivia na época, período no qual óleos vegetais e gorduras animais passaram a ser mais estudados para produção de biodiesel (DOMINGOS, 2010).

Como os combustíveis de origem fóssil são finitos, proporcionam problemas ambientais e a preocupação da comunidade internacional frente a energias mais limpas e renováveis, os pesquisadores têm procurado alternativas viáveis como os denominados combustíveis renováveis.

O biodiesel é considerado também um combustível verde, pois quando comparado com o diesel de petróleo apresenta relevantes vantagens ambientais. Estudos do National Biodiesel Board (NBB), associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos da América, demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado e 67% menos hidrocarbonetos. Como

esses percentuais variam de acordo com a quantidade de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo, no B3 (mistura de óleo diesel com 3% de biodiesel) essas reduções ocorrem de modo proporcional (BRAGA et al., 2012).

2.1.2 Definições de biodiesel

A Lei nº 11.097/2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, definiu biodiesel como sendo um “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”.

A Resolução nº 7 de 19 de março de 2008, da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), delineou a definição de biodiesel contida na lei como sendo um “Combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais”.

Na definição americana segundo a NBB, o biodiesel é um “Combustível composto de ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, designado B100, e que cumpre os requisitos da norma ASTM D 6751”.

Na Europa, a diretiva 2003/30/EC do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de maio de 2003, que trata sobre a promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes, definiu o biodiesel como um “Éster metílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de diesel, para utilização como biocombustível”.

2.1.3 Perspectiva nacional e global

As projeções mundiais previstas para 2020 pela International Energy Agency (IEA) assinalam crescente substituição das fontes de combustível de origem fóssil pelas fontes de energia renováveis originárias de biomassa, dentre elas a cana-de-açúcar e do milho para a produção de etanol e as derivadas dos óleos vegetais de canola, soja, mamona, entre outros, para a produção de biodiesel.

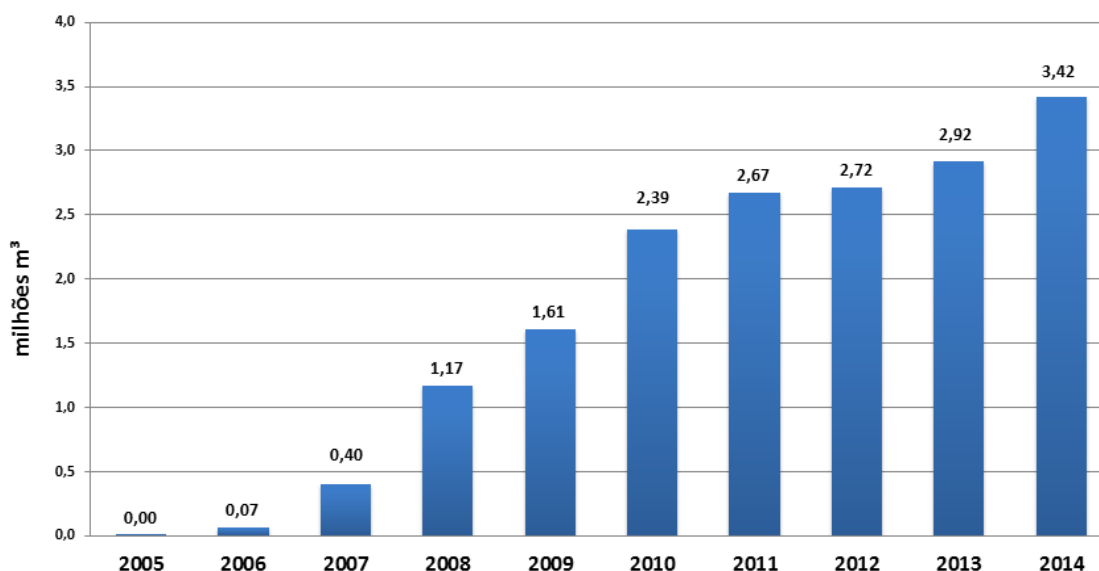
Desde novembro de 2014, foi estabelecido pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) o aumento da adição de biodiesel no óleo diesel comercializado em todo o

Brasil de 5 para 7%. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra a tendência da gradual substituição de combustíveis de origem fóssil por combustíveis de origem renovável.

De acordo com a ANP, o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual em 2014 de 3,4 bilhões de litros. Cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil já são renováveis. No restante do mundo, 86% da energia vêm de fontes energéticas não renováveis.

No Gráfico 1 é apresentado a evolução da produção de biodiesel (B100) de 2005 a 2014 em milhões de metros cúbicos. Nota-se o crescimento acelerado entre 2006 a 2011 com uma desaceleração em 2012 e novamente um crescimento em 2014.

Gráfico 1. Evolução da produção de biodiesel (B100) – 2005-2014.



Fonte: ANP/SPD, (2016).

A capacidade instalada continua crescendo, porém em um ritmo mais lento do que o observado nos últimos anos. Na Tabela 1 está detalhada a capacidade instalada para produção de biodiesel B100 no Brasil em 2013 e as unidades produtoras localizadas em 64 municípios.

Tabela 1. Capacidade instalada de biodiesel (B100), segundo unidades produtoras – 2013.

Unidade Produtora	Município/UF	Capacidade Instalada (milhões de m ³ /ano)
ADM	Rondonópolis/MT	1.352,0
Oleoplan	Veranópolis/RS	1.050,0
Granol	Anápolis/GO	1.033,0
Granol	Cachoeira do Sul/RS	933,3
Bianchini	Canoas/RS	900,0
Cargill	Três Lagoas/MS	700,0
Agrenco	Alto Araguaia/MT	660,0
Bionasa	Porangatu/GO	653,0
Camera	Ijuí/RS	650,0
Caramuru	Ipameri/GO	625,0
Caramuru	São Simão/GO	625,0
Petrobras Biocombustíveis	Candeias/BA	603,4
Noble	Rondonópolis/MT	600,0
Olfar	Erechim/RS	600,0
Fiagril	Lucas do Rio Verde/MT	563,0
JBS	Lins/SP	560,2
ADM	Joaçaba/SC	510,0
Bsbios	Marialva/PR	510,0
Três Tentos	Ijuí/RS	500,0
Potencial	Lapa/PR	477,0
Cooperbio	Cuiabá/MT	460,0
Binatural	Formosa/GO	450,0
Bsbios	Passo Fundo/RS	444,0
Petrobras Biocombustíveis	Montes Claros/MG	422,7
Bunge	Nova Mutum/MT	413,8
Biocapital	Charqueada/SP	400,0
Granol	Porto Nacional/TO	360,0
V-Biodiesel	Iraquara/BA	360,0
Biopar	Nova Marilândia/MT	338,0
Fertibom	Catanduva/SP	333,3
Petrobras Biocombustíveis	Quixadá/CE	301,7
Biocamp	Campo Verde/MT	300,0
Bocchi	Muitos Capões/RS	300,0
Delta	Rio Brilhante/MS	300,0
Fuga Couros	Camargo/RS	300,0
Grand Valle	Porto Real/RJ	247,0
Bio Petro	Araraquara/SP	194,4
Barralcool	Barra dos Bugres/MT	190,5
Cesbra	Volta Redonda/RJ	166,7
Bio óleo	Cuiabá/MT	150,0
Orlândia	Orlândia/SP	150,0
Biopar	Rolândia/PR	120,0
Grupal	Sorriso/MT	120,0
Araguassú	Porto Alegre do Norte/MT	100,0
JBS	Colider/MT	100,0
Tauá	Nova Mutum/MT	100,0
Transportadora Caibiense	Rondonópolis/MT	100,0
Somatória de Outras Unidades	17 municípios	630,7
Total	64 municípios	21.957,8

Fonte: Adaptado de ANP/SRP (2015), conforme a Resolução ANP nº 30/2013.

Como visto, a capacidade instalada é ao redor de 22 milhões m³/ano em 2013, bem diferente da efetiva, que gira em torno de apenas 3,4 milhões m³/ano, 15% da capacidade total.

A produção nacional de biodiesel permanece concentrada nas regiões Centro-Oeste e Sul, como observado na Tabela 2.

Tabela 2. Produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões e unidades da Federação – 2009-2014.

Grandes Regiões e Unidades da Federação	Produção de Biodiesel (B100) - (m ³ x 1000)					
	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Brasil	1.608	2.386	2.673	2.717	2.917	3.420
Região Norte	42	95	103	79	62	85
Rondônia	5	6	2	8	13	11
Pará	3	2	-	-	-	-
Tocantins	33	86	101	70	49	74
Região Nordeste	164	177	176	293	278	233
Maranhão	31	19	-	-	-	-
Piauí	4	-	-	-	-	-
Ceará	49	66	44	62	84	73
Bahia	80	92	132	231	194	160
Região Sudeste	285	420	379	256	261	271
Minas Gerais	40	73	77	80	88	83
Rio de Janeiro	8	20	8	17	9	17
São Paulo	236	327	295	158	164	170
Região Sul	478	676	977	927	1.132	1.359
Paraná	24	70	115	120	211	319
Santa Catarina	-	-	-	-	38	68
Rio Grande do Sul	454	606	862	806	883	971
Região Centro-Oeste	640	1.018	1.036	1.163	1.183	1.472
Mato Grosso do Sul	4	8	31	84	189	217
Mato Grosso	367	568	500	478	418	611
Goiás	269	442	505	601	576	644

Fonte: Adaptado de ANP/SPD (2015), conforme Resolução ANP nº 17/2004.

Na Região Centro-Oeste, o estado de Goiás é o maior produtor de biodiesel (B100), com 644 mil m³, seguido de Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, juntos, os três estados representaram 43% da produção nacional em 2014. Os estados do Sul produziram aproximadamente 40% do biodiesel no país no mesmo ano, sendo o Rio Grande do Sul responsável por 71% da produção dessa região. O Estado de São Paulo foi o sexto produtor de

biodiesel (B100) em 2014, (170 mil m³), equivalente a 5% da produção nacional. São Paulo apresentou uma queda progressiva na produção de 2009 a 2012, com leve aumento nos dois anos seguintes, passando de 14% da produção nacional em 2009 para 5% em 2014. Outros estados vêm apresentando aumento na produção, como é o caso do Rio Grande do Sul e Minas Gerais que dobraram suas produções no período de 2009 a 2014, o Paraná que viu sua produção se tornar treze vezes maior no mesmo período, e Mato Grosso do Sul que passou de 4 mil m³ de biodiesel (B100) em 2009 para 217 mil m³ em 2014.

Em todo o mundo o biodiesel, assim como no Brasil, vem ganhando espaço. Os países que integram a União Europeia (UE) e os Estados Unidos da América (EUA) são os maiores produtores e consumidores de biodiesel no mundo. Outros países como Argentina, Austrália, Canadá, Filipinas, Japão, Malásia e Taiwan têm feito significativos esforços para o desenvolvimento de suas indústrias de biodiesel.

A UE, por exemplo, estabeleceu como meta até 2020, que 20% da energia consumida sejam provenientes de fontes renováveis, sendo que desse total, 10% sejam voltados especificamente para o setor de transportes, o que inclui a utilização de biocombustíveis (UNIÃO EUROPEIA, 2009a; 2009b; 1995). O biodiesel é produzido em escala industrial na UE desde 1992, em grande parte em resposta a sinais positivos das instituições. Hoje, existem cerca de 120 fábricas localizadas principalmente na Alemanha, Itália, Áustria, França e Suécia. A UE também publicou diretrizes rígidas em conformidade com o Comitê Europeu de Normalização (CEN - EN 14214), a fim de garantir a qualidade e desempenho (EBB, 2015).

A produção de biodiesel nos 28 países da União Europeia (UE28) em 2010 foi de mais de 9,5 milhões de toneladas, um aumento de 5,5% em relação aos números de 2009 (EBB, 2015), já em 2013, conforme apresentado na Tabela 3, a produção chegou a 10 milhões de toneladas, com uma capacidade de produção de até 23 milhões de toneladas no ano de 2014, sendo a Alemanha o principal país produtor com 2,5 milhões de toneladas produzidos no ano de 2013, o equivalente a mais de 30% da produção da UE.

Tabela 3. Produção de biodiesel na UE em 2013 e capacidade de produção em 2014 em toneladas.

País	Produção em 2013 (Ton. x 1000) *	Capacidade de Produção em 2014 (Ton. x 1000) **
Alemanha	2.516	4.655
França	1.885	2.445
Holanda	1.248	2.505
Polônia	648	1.269
Espanha	618	4.194
Bélgica	565	741
Itália	387	1.837
Dinamarca / Suécia	334	532
Finlândia *	320	400
Portugal	314	590
Reino Unido	277	505
Áustria	239	495
Grécia	220	702
República Tcheca	210	502
Hungria	150	158
Romênia	137	407
Lituânia	118	147
Eslováquia	105	158
Letônia	61	156
Croácia	33	55
Irlanda *	24	74
Bulgária	13	378
Eslovênia	2	108
Chipre	1	20
Malta	1	5
Estônia	0	35
Luxemburgo	0	20
Total	10.426	23.093

* Os dados incluem a produção de hidrodiesel.

** Cálculo com base em 330 dias úteis por ano, por planta.

Fonte: Adaptado de EBB, (2016).

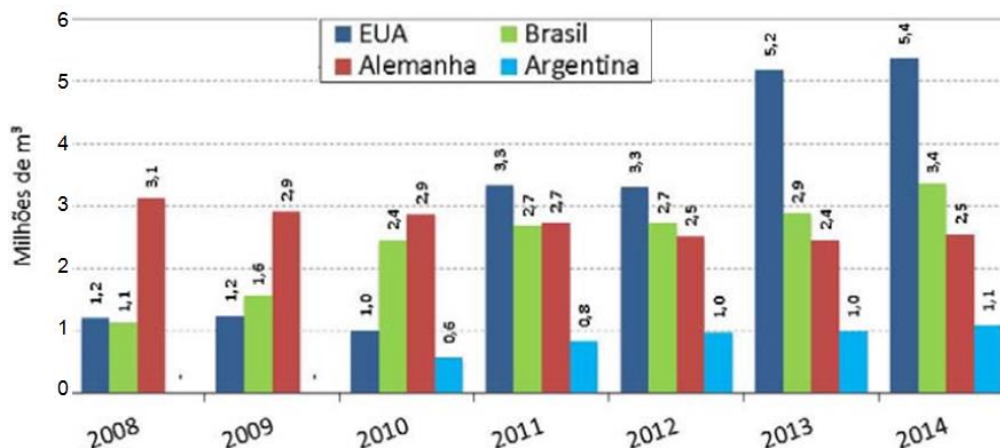
A união europeia criou leis específicas para o biodiesel com o objetivo de manter sua competitividade no mercado, garantindo incentivo fiscal aos produtores e visando a melhoria das condições ambientais através da utilização de fontes de energia mais limpas.

De acordo com a NBB, nos EUA, Minnesota estabeleceu a adição de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo. Porém a liderança é de Illinois, por ter políticas de incentivo mais bem definidas, enquanto que a Califórnia já possui 20% de sua matriz energética composta por biodiesel e etanol tendo como meta chegar a 40% até 2020 e 75% até 2050. A principal matéria-prima utilizada é a soja, complementada com óleos de fritura usados (DOMINGOS, 2010).

A importância crescente do biodiesel no cenário internacional pode ser ilustrado pelo Gráfico 2, que mostra a evolução do consumo de biodiesel, em milhões de metros cúbicos,

comparativamente, entre os EUA, Brasil, Alemanha e Argentina entre os anos de 2008 a 2014.

Gráfico 2. Evolução anual do consumo de biodiesel entre 2008 e 2014 dos EUA, Brasil, Alemanha e Argentina, em milhões de m³.



Fonte: Adaptado de Ministério de Minas e Energia, (2015).

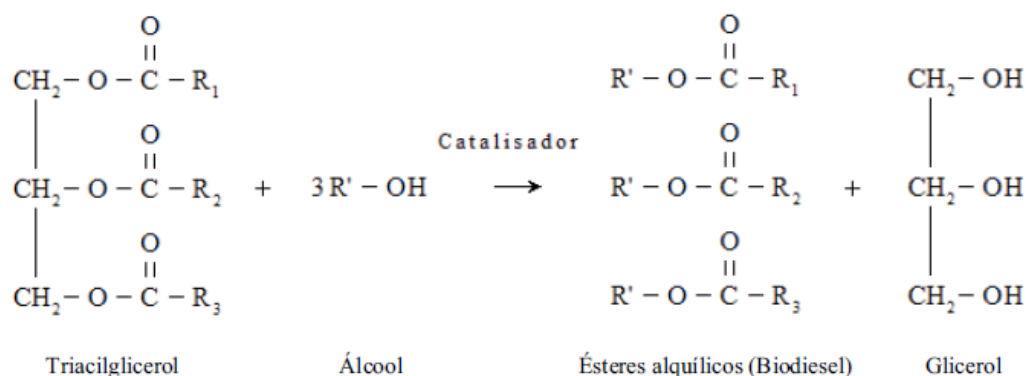
Em 2014 o Brasil foi o segundo maior consumidor de biodiesel entre os quatro países analisados (3,4 milhões de metros cúbicos), atrás somente dos EUA que consumiram 5,4 milhões de metros cúbicos. Esses dados representam a importância crescente que o biodiesel vem conquistando ao longo dos anos, tanto no cenário nacional como no internacional. Suas vantagens sociais, econômicas, tecnológicas, ambientais e energéticas fazem do biodiesel uma grande promessa para o futuro dos combustíveis.

2.1.4 Produção do biodiesel

No processo de produção do biodiesel estão envolvidas as seguintes etapas: Preparação da matéria-prima, reação de transesterificação, separação das fases, recuperação e desidratação do álcool e por fim a separação da glicerina e purificação do biodiesel.

O biodiesel é produzido através da transesterificação de acilgliceróis com álcoois ou pela esterificação de ácidos graxos com álcoois, resultando na formação de alquil-ésteres cuja composição depende da fonte da matéria graxa e do tipo do álcool empregado no processo (Figura 1).

Figura 1. Reação geral de transesterificação para obtenção de biodiesel.



Fonte: DIB, (2010).

Na reação de transesterificação, um éster é transformado em outro pela troca do grupo alcoxila por meio da reação com um álcool. A estequiometria da reação é na proporção 1:3 de óleo:álcool, respectivamente (SCHUCHARDT et al., 1998). Devido à natureza reversível da reação, o álcool é utilizado em excesso para alcançar altas taxas de rendimento (SINGH; SINGH, 2010).

2.1.5 Matérias-primas

Todos os óleos vegetais enquadrados na categoria de óleos fixos (os que nunca se evaporam ou volatilizam completamente) ou triglicerídeos podem ser transformados em biodiesel. Dentre as fontes para extração de óleo vegetal que podem ser utilizadas, as principais são as plantas oleaginosas, como a soja, mamona, palma, pinhão manso, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica e semente de linhaça.

Na Tabela 4 está detalhada a relação entre as principais oleaginosas produzidas no Brasil com teor do óleo, meses de colheita e rendimento em toneladas de óleo por hectare.

Tabela 4. Características das principais culturas oleaginosas no Brasil.

Espécie	Nome Científico	Teor de Óleo (%)	Meses de Colheita por Ano	Rendimento (Ton. Óleo ha ⁻¹)
Algodão	<i>Gossypium hirsutum</i>	15	3	0,1 – 0,2
Amendoim	<i>Arachis hypogaea</i>	40 – 43	3	0,6 – 0,8
Babaçu	<i>Orbignya phalerata</i>	66	12	0,1 – 0,3
Canola	<i>Brassica napus</i>	40 – 48	3	0,5 – 0,9
Coco	<i>Cocos nucifera</i>	55 – 60	12	1,3 – 1,9
Dendê	<i>Elaeis guineensis</i>	22	12	3,0 – 6,0
Girassol	<i>Helianthus annuus</i>	38 – 48	3	0,5 – 1,9
Mamona	<i>Ricinus communis</i>	15 – 50	3	0,5 – 0,9
Soja	<i>Glycine max</i>	18	3	0,2 – 0,4

Fonte: Adaptado de IBGE, (2015).

O dendê se apresenta como uma das mais importantes culturas sob o ponto de vista de produção de óleo, pois atinge a média de 5 mil kg de óleo por hectare por ano, cerca de 20 vezes maior que o rendimento de produção de óleo da soja. As maiores dificuldades se referem às limitações de tempo das culturas permanentes, pois se faz necessário à realização de investimentos que somente começam a retornar por volta de cinco anos após o plantio.

As principais matérias-primas utilizadas no Brasil para produção de biodiesel encontram-se na Tabela 5. O óleo de soja e a gordura bovina correspondem a mais de 90% do total (INSTITUTO MILLENIUM, 2013).

Tabela 5. Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) no Brasil – 2009 a 2014.

Matérias-Primas	Produção de Biodiesel (B100) - (m ³ x 1000)					
	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Óleo de Soja	1.250	1.980	2.171	2.105	2.231	2.626
Gordura Animal*	256	302	359	458	578	676
Óleo de Algodão	71	57	98	117	64	77
Outros Materiais Graxos**	38	48	45	40	47	37
Total	1.615	2.388	2.673	2.720	2.921	3.415

*Inclui gordura bovina, gordura de frango e gordura de porco.

**Inclui óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de nabo-forrageiro, óleo de girassol, óleo de mamona, óleo de sésamo, óleo de fritura usado e outros materiais graxos.

Fonte: Adaptado de ANP/SPD (2015), conforme Resolução ANP nº 17/2004.

A participação das quatro matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em 2014 foi aproximadamente 77% para o óleo de soja, 20% para a gordura animal, 2% para o óleo de algodão e 1% para os outros materiais graxos.

2.1.5.1 Óleo de soja

Esta cultura é considerada uma das principais fontes de proteína e óleo vegetal do mundo. As extensas áreas plantadas e o baixo custo de produção faz com que essa leguminosa se sobreponha às demais culturas. Segundo a ANVISA, o óleo de soja é definido como o óleo comestível obtido de sementes de soja por meio de processos tecnológicos (RDC N° 482, de 23/09/1999). Na Tabela 6 são apresentados os ácidos graxos encontrados no óleo de soja e suas respectivas quantidades percentuais.

Tabela 6. Estrutura geral de um triacilglicerídeo e composição porcentual dos ácidos graxos presentes na estrutura do óleo de soja.

Nomenclatura	Estrutura do Ácido Graxo	Quantidade Presente no Glicerídeo (g/100g)
-	C<14	< 0,1
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,5
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 - 14,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 0,5
Ácido Esteárico	C18:0	1,4 - 5,5
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	19,0 - 30,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	44,0 - 62,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	4,0 - 11,0
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,0
Ácido Eicosenóico	C20:1	< 1,0
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5

Fonte: RDC N°482, de 23/09/1999, ANVISA.

Os ácidos graxos naturais, na sua grande maioria, não apresentam ramificações em sua estrutura e são compostos por um número par de átomos de carbono, devido à rota biossintética (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

Na Tabela 7 são descritos as principais características físico-químicas do óleo de soja de acordo com as especificações técnicas da ANVISA.

Tabela 7. Características físico-químicas do óleo de soja.

Características	Unidades	Valores de Referência
Densidade Relativa (20°C)	g/cm ³	0,919- 0,925
Densidade Relativa (25°C)	g/cm ³	0,916 - 0,922
Índice de Refração (25°C)	-	1,465 - 1,475
Índice de Saponificação	mg KOH/g	9 - 195
Índice de Iodo	g I ₂ /100g	120 - 141
Matéria Insaponificável	%	< 1,0
Acidez, Óleo Refinado	g ácido oleico/100g	< 0,3
Acidez, Óleo Semi-refinado	g ácido oleico/100g	< 0,5
Acidez, Óleo Bruto	g ácido oleico/100g	< 2,0
Índice de Peróxido	mEq/kg	< 10,0

Fonte: RDC N°482, de 23/09/1999, ANVISA.

O índice de iodo é a medida do grau de insaturações dos ácidos graxos presentes em um óleo ou gordura, baseados na reatividade dos carbonos com duplas ligações com halogênios, principalmente o iodo, onde ocorre reação de adição, o qual representa o número de gramas de iodo absorvido por 100 gramas de gordura ou óleo (MORGHARBEL; FREITAS, 2003).

Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera quase sempre a concentração dos íons hidrogênios. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres (MENDONÇA et al., 2008).

O índice de iodo e o grau de acidez bem como as demais características apresentadas na Tabela 7 são importantes para a avaliação do estado de conservação do óleo, influenciando em seus usos, seja para o consumo humano como para a produção de biodiesel.

2.1.5.2 Uso do etanol como insumo para biodiesel

Entre os álcoois estudados para a produção de biodiesel, pode-se citar: metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico (SCHUCHARDT et al., 1998), sendo que os mais empregados são metanol e etanol pela grande disponibilidade e baixo custo. Dentre estes, o metanol é o mais utilizado por ser comercializado com alto teor de pureza e não ser higroscópico, entretanto é tóxico e em sua grande maioria de origem petroquímica.

Na Tabela 8 são apresentadas as principais vantagens e desvantagens da utilização desses dois principais álcoois.

Tabela 8. Vantagens e desvantagens na utilização de metanol e etanol na produção de biodiesel.

Uso do Metanol	
Vantagens	Desvantagens
• O consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que do etanol anidro. • É mais reativo. • Para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reação utilizando o metanol é menos da metade do tempo quando se emprega o etanol. • Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20% do consumo na rota etílica, e o consumo de eletricidade é menos da metade. • Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade. • Custo em torno de R\$ 700/Ton.	• Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto de origem fóssil. • É tóxico. • Maior risco de incêndios por apresentar alta volatilidade e possui chama invisível. • Transporte é controlado pela Polícia Federal, por se tratar de matéria-prima para extração de drogas. • Apesar de ser ociosa, a capacidade atual de produção de metanol brasileira só garantiria o estágio inicial de um programa de âmbito nacional. • O preço do metanol é consideravelmente maior que o preço do etanol.
Uso do Etanol	
Vantagens	Desvantagens
• Produção alcooleira no Brasil já consolidado. • Produz biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubricidade, se comparado ao biodiesel metílico. • Se for feito a partir da biomassa (como é o caso de quase toda a produção brasileira), produz um combustível 100% renovável. • Gera mais ocupação e renda no meio rural. • Gera mais economia de divisas. • Não é tão tóxico como o metanol e apresenta volatilidade moderada. • De origem vegetal. • Menor risco de incêndios.	• Os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação. • Possui azeotropia quando misturado em água. Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos. • Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade. • Dependendo do preço da matéria-prima, o custo de produção de biodiesel etílico pode ser até o dobro do metílico. • Custo em torno de R\$ 950/Ton.

Fonte: Adaptado de SBRT, (2015).

O uso do etanol, mesmo com as suas desvantagens técnicas como a higroscopicidade que pode contribuir para a saponificação e desativação dos catalisadores durante o processo de produção e a separação difícil da mistura biodiesel/glicerina, bem como sua desvantagem econômica como o maior custo torna-se atrativo, sob o ponto de vista estratégico e ambiental.

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de etanol com mais de 30% da produção, atrás apenas dos EUA responsáveis por cerca de 40% da produção mundial. O país produziu 28.012.284 m³ de etanol na safra 2013/2014. A cana-de-açúcar alcança produtividade de 6,5 mil litros de etanol por hectare plantado, superior a outras culturas como o milho nos EUA, 4,2 mil litros, e beterraba na Europa com 5,5 mil litros (BNDES; CGEE, 2008).

2.1.6 Catálise enzimática, catálise homogênea ácida ou básica e catálise heterogênea.

Um catalisador é uma substância ou material que aumenta a velocidade de uma reação química, sem ele próprio sofrer mudança em sua estrutura (BROWN et al., 2005).

A reação de transesterificação pode ser catalisada por rota enzimática, rota homogênea ácida ou básica ou por rota heterogênea.

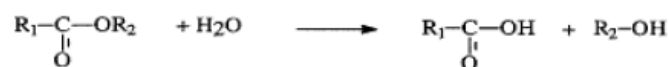
Enzimas são moléculas grandes de proteínas que podem atuar como catalisadores muito eficientes, seletivos e algumas são absolutamente específicas para determinado tipo de reação (BROWN et al., 2005).

A catálise enzimática faz com que não ocorram reações paralelas de formação de subprodutos, o que ameniza gastos com a posterior purificação (LOFRANO, 2008). Além disso, a catálise enzimática oferece significativas vantagens como recuperação simples do glicerol, menor produção de contaminantes, condições brandas durante o processo e bom rendimento, no entanto tem como desvantagem o alto custo das enzimas utilizadas no processo, o elevado tempo de reação e a instabilidade quando em solução (KRAUSE, 2008).

A Figura 2 apresenta as reações catalisadas por lipases, enzimas que atuam sobre lipídeos. A reação de transesterificação pode ocorrer entre um éster e um ácido (acidólise), dois diferentes ésteres (interesterificação) ou entre um éster e um álcool (alcoólise) (VILLENEUVE et al., 2000).

Figura 2. Reações catalisadas por lipases.

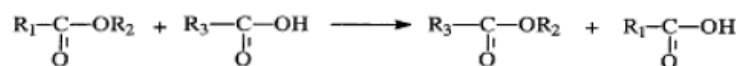
Hidrólise



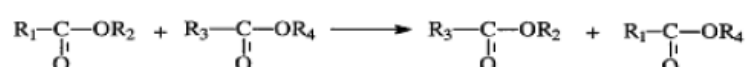
Esterificação



Acidólise



Interesterificação



Alcoólise



Aminólise

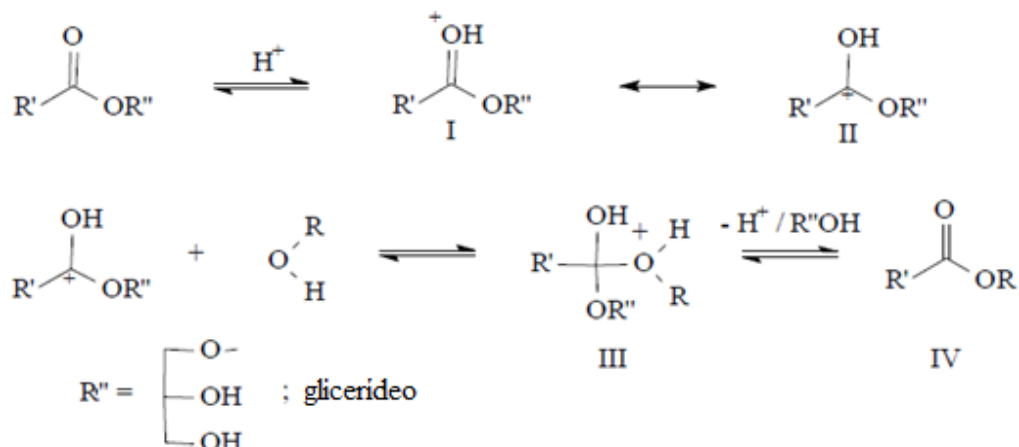


Fonte: Adaptado de VILLENEUVE et al., (2000).

Na transesterificação por catálise homogênea ácida emprega-se comumente o ácido sulfúrico ou sulfônico, este tipo de catálise apresenta um rendimento alto, porém a reação é lenta, ocorre em altas temperaturas e necessita de grande excesso de álcool (KRAUSE, 2008). Mesmo essa rota reacional sendo desvantajosa energeticamente, é o melhor método empregado para transesterificar matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres evitando a saponificação, que pode ocorrer na transesterificação alcalina (CASTRO, 2009).

A Figura 3 apresenta o mecanismo da transesterificação ácida, segundo SCHUCHARDT et al., (1998).

Figura 3. Mecanismo de transesterificação ácida homogênea de óleos vegetais.



Onde: R' = cadeia carbônica de ácido graxo e R = grupo alquil do álcool.

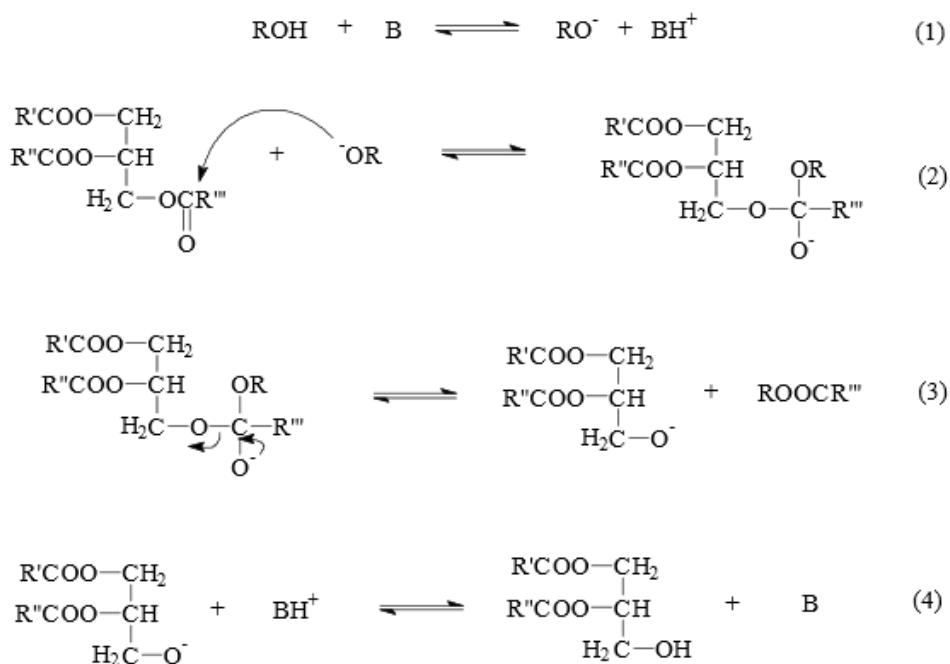
Fonte: Adaptado de SCHUCHARDT et al., (1998).

A protonação do grupo carbonila do éster conduz ao carbocátion (II), que depois de um ataque nucleofílico do álcool produz o intermediário tetraédrico (III), eliminando o glicerol, para formar o novo éster (IV) e para regenerar o catalisador H^+ (SCHUCHARDT et al., 1998).

O principal processo de produção de biodiesel é a transesterificação via catálise homogênea básica utilizando o hidróxido de sódio ou de potássio. Esse processo possui um histórico definido e desenvolvido industrialmente, é vantajoso financeiramente e fornece um biodiesel adequado para o mercado consumidor. No entanto, se por um lado a catálise homogênea básica oferece vários benefícios, por outro também apresenta desvantagens, além das restrições quanto à qualidade dos óleos ou gorduras a serem utilizados neste processo tais como baixa acidez e umidade, o fato da reação ser conduzida via catálise em meio homogêneo confere um elevado grau de complexidade ao processo de purificação do produto final, etapa fundamental para o aumento tanto do rendimento da reação quanto do valor agregado de coprodutos como a glicerina (MA; HANNA, 1999).

A Figura 4 apresenta o mecanismo da transesterificação alcalina proposto em quatro etapas, segundo SCHUCHARDT et al., (1998).

Figura 4. Mecanismo de transesterificação alcalina homogênea de óleos vegetais.



Fonte: SCHUCHARDT et al., (1998).

Na primeira etapa da reação, o catalisador (base) reage com o álcool formando um alcóxido e a base protonada. Em seguida, o grupo alcóxido altamente reativo realiza ataque nucleofílico ao grupamento carbonila do triglicerídeo produzindo um intermediário tetraédrico, a partir do qual será formado o alquil éster e o ânion correspondente do diglicerídeo. O mesmo mecanismo explica a conversão dos diglicerídeos e monoglicerídeos a uma mistura de alquil ésteres e glicerol (DEMIRBAS, 2005).

A transesterificação catalisada via rota heterogênea geralmente requer condições operacionais mais severas (temperaturas mais elevadas e pressões), e o desempenho dos catalisadores heterogêneos é geralmente mais baixo do que a dos catalisadores homogêneos comumente utilizados (REFAAT, 2011). Mesmo assim são considerados promissores, principalmente por serem mais limpos, devido ao biodiesel produzido não necessitar de processos caros de purificação, além de permitir a reutilização dos catalisadores tornando o processo ainda mais viável.

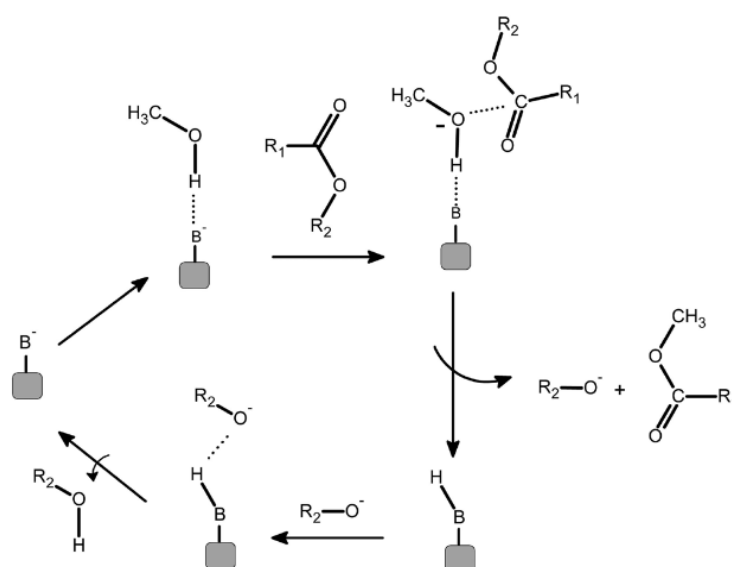
2.2 Catálise heterogênea

Diferentemente dos catalisadores homogêneos, os catalisadores heterogêneos (ou catalisadores sólidos), principalmente por serem reutilizáveis, levam a menores custos de produção, além de alguns atuarem de forma bifuncional, permitindo a realização das duas reações (transesterificação e esterificação) em simultâneo (BORGES; DÍAZ, 2012). Por serem facilmente separados do produto final tem como vantagem a capacidade de gerar produtos de melhor qualidade, possibilitando a recuperação do produto em grandes quantidades sem a necessidade de recorrer a processos de refinação caros (SAMPAIO, 2008).

A estrutura dos óxidos metálicos mistos é constituída por íons de metais positivos que possuem acidez de Lewis, ou seja, eles se comportam como receptores de elétrons intercalados com íons negativos de oxigênio que se comportam como doadores de pares de elétrons (base de Lewis) que aumenta a diferença de cargas parciais no carbono e no oxigênio da carbonila e intensifica o ataque nucleofílico ao carbono da carbonila dos ácidos graxos pelo oxigênio dos álcoois, promovendo assim a reação de transesterificação.

O efeito catalítico do processo de produção de biodiesel por transesterificação se resume na promoção do ataque nucleofílico do oxigênio do álcool substituinte à carbonila do ácido graxo. Assim como na catálise homogênea, pode-se ativar a carbonila empregando sólidos com sítios ativos de caráter ácidos e básicos de Lewis (Figura 5 e 6).

Figura 5. Mecanismo de transesterificação por catálise heterogênea com sítios básicos de óleos vegetais.

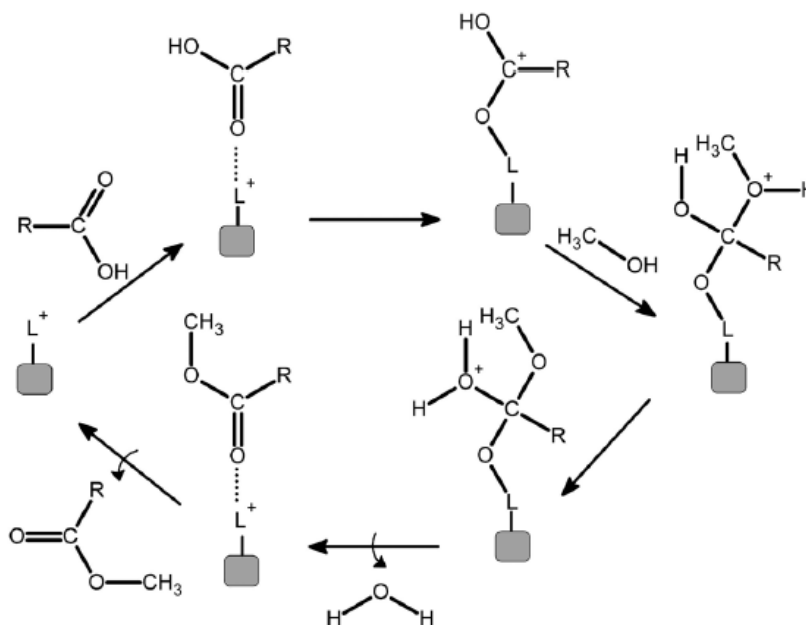


Onde: “B” representa o sítio básico de Lewis, “R” e “R₁” são radicais alquílicos.

Fonte: Mecanismo proposto por CORDEIRO et al., (2011).

Na Figura 5 observa-se a interação entre o sítio básico de Lewis do catalisador com uma molécula de álcool em uma reação de transesterificação. Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, com a consequente formação de um intermediário tetraédrico que vai dar origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido. O alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando o sítio básico do sólido catalítico, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise (CORDEIRO et al., 2011).

Figura 6. Mecanismo de esterificação por catálise heterogênea com sítios ácidos de óleos vegetais.



Onde: “L” representa o sítio ácido de Lewis e “R” o radical do ácido graxo.

Fonte: Mecanismo proposto por CORDEIRO et al., (2011).

Na Figura 6 observa-se que as moléculas de ácidos graxos são adsorvidas na superfície do catalisador e, devido à interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador, há um aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico, favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila alcoólica com a consequente formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina uma molécula de água e o monoéster graxo formado permanece adsorvido na superfície do catalisador. Com a dessorção do monoéster, a superfície do catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos (CORDEIRO et al., 2011).

2.3 Catálise heterogênea para produção de biodiesel

Os catalisadores heterogêneos compreendem uma grande variedade de materiais, incluindo sólidos ácidos tais como zircônia sulfatada ($\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$) suportada em Al_2O_3 ou algumas vezes em SiO_2 , óxido de estanho sulfatado suportado em alumina ou sílica ($\text{SO}_4^{2-}\text{-SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SO}_4^{2-}\text{-SnO}_2/\text{SiO}_2$), acetatos de zinco ou cobre suportados em sílica, entre outros e sólidos alcalinos como óxidos de metais alcalinos terrosos (MgO , CaO , SrO , BaO), de outros metais (SnO_2 , ZnO , CuO , CeO_2), óxidos de metais mistos, zeolitas básicas, hidrotalcitas de MgAl , óxidos de zircônio, aluminato de zinco, óxidos de estanho, entre outros (GALADIMA; MURAZA, 2014; ROMERO et al., 2011; TARIQ et al., 2012). Os catalisadores a base de cálcio são os mais estudados para a reação de transesterificação, pois apresentam boa atividade catalítica, são baratos, podem ser reutilizados diversas vezes e geralmente não requer condições severas de reação (HELWANI et al., 2009). O CaO , quando suportados em zeólitas apresentaram atividade catalítica ainda mais promissora, com rendimento de biodiesel de 95% como relatado por WU et al., (2013). No entanto o grande inconveniente apresentado pelo óxido de cálcio é que ele requer uma ativação térmica, a fim de remover o CO_2 adsorvido e umidade, e se faz necessário trabalhar sob condições específicas (vácuo ou fluxo nitrogênio) a fim de evitar a sua carbonatação (BORGES; DÍAZ, 2012).

O catalisador misto de magnésio e alumínio conhecido como hidrotalcita (HT), tem representado outra rota extensamente pesquisada para a produção de biodiesel. Estes materiais têm sido modificados através da introdução de alguns elementos dopantes ou substituintes para melhorar as suas propriedades catalíticas (LOURINHO; BRITO, 2015).

Alguns desses estudos estão resumidos na Tabela 9 onde são utilizados diferentes catalisadores heterogêneos, óleos e condições de reação, além de metanol (MetOH) e etanol (EtOH).

Tabela 9. Resumo de alguns trabalhos que utilizam catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel.

Catalisador e Substituinte	Óleo/Álcool Empregado	Razão Molar*	% Cat**	T (°C)	Tempo (h)	% de Conversão	Referência
MgAl 1:8	Colza/MetOH	24:1	4	117	8	46	Hájek et al., 2015
MgAl 2:3	Colza/MetOH	24:1	4	117	8	51	Hájek et al., 2015
MgAl 2:7	Colza/MetOH	24:1	4	117	8	52	Hájek et al., 2015
MgAl 3:1	Colza/MetOH	24:1	4	117	8	63	Hájek et al., 2015
MgAl 3:5	Colza/MetOH	24:1	4	117	8	66	Hájek et al., 2015
MgAl 3:7	Colza/MetOH	24:1	4	117	8	69	Hájek et al., 2015
MgAl 5:4	Colza/MetOH	24:1	4	117	8	73	Hájek et al., 2015
MgAl 7:2	Colza/MetOH	24:1	4	117	8	78	Hájek et al., 2015
MgO/Sr5%	Soja/MetOH	9:1	5	67	3	87	Bernardo, 2010
MgO/Sr10%	Soja/MetOH	9:1	5	67	3	97	Bernardo, 2010
MgO/Sr20%	Soja/MetOH	9:1	5	67	3	97	Bernardo, 2010
MgO/Sr35%	Soja/MetOH	9:1	5	67	3	95	Bernardo, 2010
MgO/Sr20%	Soja/MetOH	7:1	5	67	3	95	Bernardo, 2010
MgO/Sr20%	Soja/MetOH	5:1	5	67	3	95	Bernardo, 2010
MgO/Li	Soja/MetOH	9:1	6	65	2	89	Wen et al., 2010
MgO	Soja/MetOH	36:1	3	260	0,16	99	Wang; Yang, 2007
ZrO ₂	Palma/MetOH	6:1	3	200	1	64	Jitputti et al., 2006
ZrO ₂ /WO ₃	Residual/MetOH	9:1	30	150	2	96	Park et al., 2010
ZrO ₂ /WO ₃ /Al ₂ O ₃	Soja/MetOH	40:1	NE***	300	8	94	Furuta et al., 2004
ZnO	Palma/MetOH	6:1	3	200	1	86	Jitputti et al., 2006
ZnO/Li	Soja/MetOH	12:1	5	65	3	96	Xie et al., 2007
ZnO/Ba	Soja/MetOH	12:1	6	65	1	96	Xie; Yang, 2007
ZnO/Al	Colza/MetOH	24:1	1,4	200	1,5	84	Jiang et al., 2010
SrO	Soja/MetOH	12:1	3	65	0,5	90	Liu et al., 2007
CaO	Girassol/MetOH	13:1	3	60	1,6	94	Granados et al., 2007
CaO	Girassol/MetOH	41:1	3	252	0,43	99	Demirbas, 2007
CaO/Li	Karanja/MetOH	12:1	2	65	8	95	Meher et al., 2006
K ₃ PO ₄	Residual/MetOH	6:1	4	60	2	97	Guan et al., 2009
Fe ₂ (SO ₄) ₂	Residual/MetOH	15:1	2	60	1	59	Gan et al., 2010
NiO/Li5%	Algodão/EtOH	12:1	5	65	3	98	Kaur; Ali, 2015
CaO/Mo	Pinhão /EtOH	12:1	5	65	4,5	99	Kaur; Ali, 2015(b)
CaO/Li3%	Algodão/EtOH	12:1	5	65	2,5	98	Kaur; Ali, 2014(c)
ZrO ₂ /Sr	Algodão/EtOH	12:1	5	75	15	99	Kaur; Ali, 2015(d)
ZnAl ₂ O ₄	Residual/EtOH	40:1	10	150	2	95	Alves et al., 2013
Mg ₂ CoAl	Canola/EtOH	16:1	2	200	5	97	Li et al., 2009
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ /SiO ₂	Girassol/EtOH	12:1	14,6	200	6	92	Jiménez et al., 2011

* Razão molar de álcool:óleo.

** Quantidade de catalisador empregado (%).

*** Não especificado.

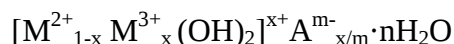
2.4 Hidróxidos duplos lamelares e óxidos metálicos mistos

Os sólidos empregados no presente estudo são do tipo óxidos mistos provenientes da calcinação dos materiais tipo HTs e piroauritas (PAs) coprecipitadas com diferentes metais de carga 2+ e 3+. Uma das principais características das HTs e das PAs é reunir em suas superfícies elementos de caráter ácidos e básicos de Lewis, ou seja, são bifuncionais, podendo atuar de forma combinada tanto na ativação da carbonila como na ativação do álcool empregado e ser um interessante sistema com potencial catalítico, constituído por elementos abundantes, atóxicos e de baixo custo.

O termo *argila aniônica* é usado para designar hidróxidos duplos lamelares, sintéticos ou naturais contendo no domínio interlamelar espécies aniônicas; já o termo “Hidróxido Duplo Lamelar” (HDL) tem sido mais utilizado referindo-se à presença de dois cátions metálicos na camada lamelar destes materiais, são também designados como “compostos do tipo hidrotalcita” (SANTOS, 2007).

Os relatos da existência do mineral HT ocorreu em 1842, com a descoberta na Suécia de um mineral branco que podia ser facilmente macerado resultando em um pó semelhante ao talco, se tratava do hidroxicarbonato de magnésio e alumínio ou hidrotalcita (CAVANI et al., 1991; ROY et al., 1992). Praticamente ao mesmo tempo outro material semelhante constituído de hidroxicarbonato de magnésio e ferro foi encontrado, este foi denominado de piroaurita devido sua semelhança com o ouro quando aquecido. Estes dois minerais foram correlacionados devido à analogia de suas estruturas (CAVANI et al., 1991).

Tais materiais podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



Onde: M^{2+} representa um cátion bivalente; M^{3+} um cátion trivalente e A^{m-} um ânion intercalado (SANTOS, 2007). No caso da HT, o cátion bivalente e o trivalente são respectivamente Mg^{2+} e Al^{3+} e na PA, Mg^{2+} e Fe^{3+} , e o ânion intercalado é o CO_3^{2-} .

Uma ampla variedade de materiais tipo HT e PA podem ser obtidos utilizando diferentes combinações de cátions metálicos M^{2+} e M^{3+} e variando a razão entre os mesmos. Esses cátions devem apresentar coordenação octaédrica com uma faixa de raio iônico cujo valor se situa entre 0,50 e 0,74 Å, sendo o cátion Mg^{2+} com raio iônico igual a 0,72 Å utilizado como referência (REIS, 2009). A síntese de HDLs contendo mais de um cátion bivalente ou trivalente também é possível, não precisando necessariamente ser constituídos de dois cátions metálicos, ampliando as possibilidades de variação de composição. A Tabela 10 apresenta várias combinações de cátions bivalentes e trivalentes que já foram estudados e produziram HDLs.

Tabela 10. Combinação de cátions que podem ser usados na síntese de HDLs.

Cátion	Trivalente														
Bivalente	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	La	V	Sb	Y	In	Zr*	Ti*
Mg	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	
Ni	X	X	X	X	X	X			X						
Zn	X		X												
Cu	X		X												
Co	X	X	X	X					X						X
Mn	X		X		X			X							
Fe	X	X													
Ca	X														
Li**	X														
Cd	X														

* *Tetravalente*

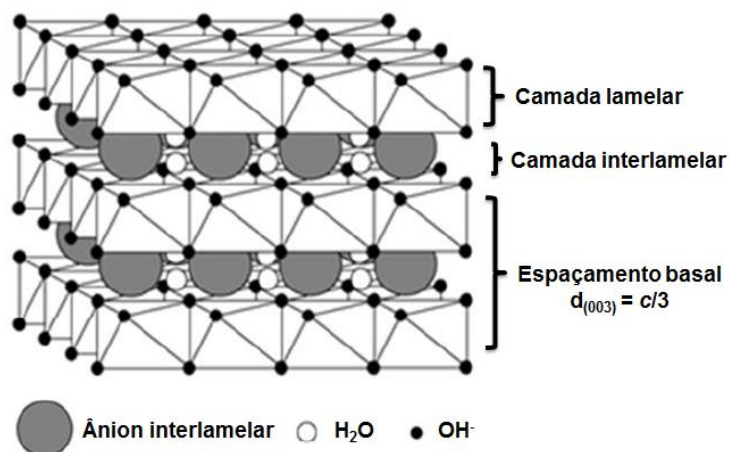
** *Monovalente*

Fonte: Adaptado de CREPALDI; VALIM, (1998); NAIME FILHO, (2009).

Os materiais tipo HT e PA utilizados no estudo foram sintetizados com os íons bivalentes Cu^{2+} , Ba^{2+} e Zn^{2+} e com o íon trivalente Fe^{3+} , procurando alterar a basicidade e a acidez de seus sítios catalíticos.

Normalmente as HTs e as PAs são produzidas por coprecipitação de soluções salinas dos metais constantes em sua composição e os ânions servem como pilares para separar as camadas (Figura 7). O número de pilares é limitado a um mínimo para formar uma estrutura estável e a um máximo pelo espaço físico. Hidrotalcitas estáveis são formadas com razão $\text{Mg}:\text{Al}$ na faixa de 2 a 4. A inclusão na solução salina de íons diferentes de Mg^{2+} e Al^{3+} mas com mesma carga e raios iônicos similares, resulta na substituição destes na estrutura cristalina mantendo uma única fase deste material.

Figura 7. Representação esquemática da estrutura do tipo HT.

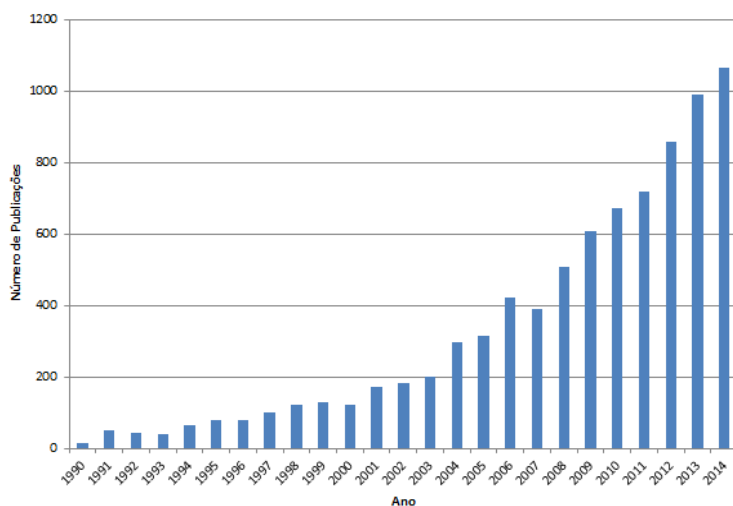


Fonte: Adaptado de XU et al., (2009).

Para manter a eletroneutralidade do sistema é necessário a presença de ânions que, juntamente com moléculas de água ocupam os espaços interlamelares promovendo o empilhamento das camadas (Figura 7). Esta constituição forma um HDL com estrutura do tipo HT (REIS, 2009). Com a calcinação do material e a consequente evolução de $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ e CO_2 , formam-se os óxidos metálicos mistos, com poros em escala nanométrica e elevada área superficial catalítica.

Desde a descoberta da HT até meados da década de 80, pouco se publicou sobre esse tipo de material (REIS, 2009). No entanto, devido às propriedades e a versatilidade em aplicações desse material, o número de trabalhos apresentados na literatura vem crescendo a cada ano (Gráfico 3) demonstrando a importância dos HDLs no meio científico e tecnológico.

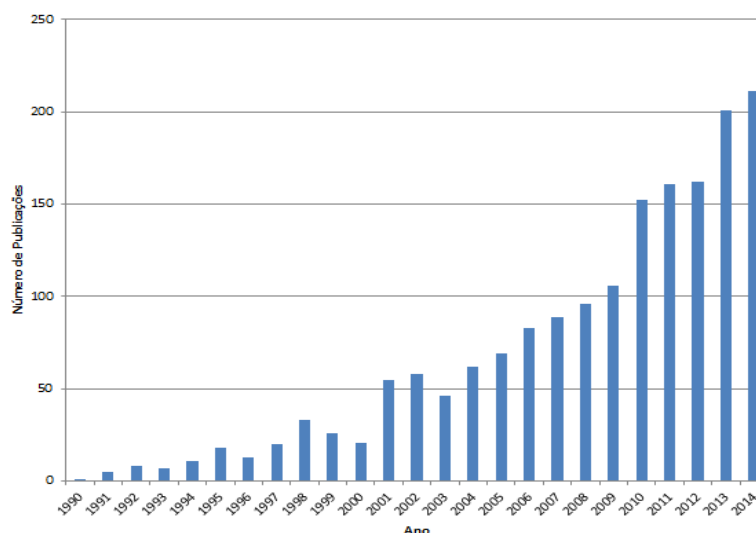
Gráfico 3. Número de publicações de trabalhos com HDLs nos últimos anos.



Fonte: Web of Science™. Palavra-chave: *Layered Double Hydroxides*.

Os HDLs são utilizados principalmente como adsorventes e catalisadores, quando se filtra as publicações voltadas apenas para catálise o crescimento se mantém ano após ano (Gráfico 4) com apenas uma publicação em 1990 e atingindo 211 publicações no ano de 2014.

Gráfico 4. Número de publicações de trabalhos com HDLs voltados para catálise nos últimos anos.



Fonte: Web of Science™. Palavras-chave: *Layered Double Hydroxides* + *Catalyst*.

2.5 Propriedades dos elementos utilizados no trabalho

A escolha dos íons substituintes foi feita com a finalidade de investigar a influência de diferentes propriedades dos íons na estrutura dos HDLs sintetizados e seus efeitos catalíticos na reação de transesterificação. Na Tabela 11 são apresentadas propriedades dos elementos utilizados no trabalho, algumas dessas propriedades são fundamentais para compreender a formação dos HDLs, como por exemplo, os raios iônicos, discutidos anteriormente.

Tabela 11. Propriedades dos elementos que foram utilizados no trabalho.

Propriedades	Elemento					
	Mg	Al	Fe	Ba	Cu	Zn
Número Atômico	12	13	26	56	29	30
Massa Molar (g mol ⁻¹)	24,3	26,9	55,8	137	63,5	65,4
Eletronegatividade (Pauling)	1,31	1,61	1,83	0,890	1,90	1,65
Volume Molar (cm ³)	14	10	7,1	38	7,1	9,2
Raio Atômico (Å)	1,60	1,43	1,26	2,22	1,28	1,34
Raio Iônico (Å)	0,72	0,54	0,65*	1,4	0,73**	0,74

* Fe^{3+} ; ** Cu^{2+}

Observa-se que o raio iônico do Ba^{2+} é superior ao Mg^{2+} , tal característica poderá influenciar a estrutura do material sintetizado e alterar suas propriedades catalíticas quando íons de Mg forem parcialmente substituídos pelos íons de Ba. Os raios iônicos do Cu e Zn, por outro lado, são bem semelhantes ao Mg, logo espera-se obter materiais com características próximas.

3. OBJETIVO

3.1 Objetivo geral

O objetivo geral do estudo é a produção de biodiesel etílico utilizando óxidos metálicos mistos derivados de materiais tipo hidrotalcita e piroaurita substituídos com os íons bivalentes Ba^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} e o íon trivalente Fe^{3+} como sistemas catalíticos.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar por coprecipitação os materiais tipo hidrotalcita substituídos parcialmente com os íons bivalentes Ba^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} e o íon trivalente Fe^{3+} ;
- Sintetizar por coprecipitação os materiais tipo piroaurita substituídos parcialmente com os íons bivalentes Ba^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} ;
- Caracterizar os materiais sintetizados em termos de decomposição térmica por análise termogravimétrica (TGA) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC), área superficial específica pelo método BET, estruturas químicas por espectrofotometria no infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR), cristalinidade e separação de fases por difração de raios X (XRD), potencial zeta das partículas, características morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), basicidade por adsorção de CO_2 e acidez por adsorção de butilamina.
- Testar a atividade catalítica dos catalisadores em reações de transesterificação utilizando óleo de soja e etanol;
- Quantificar os produtos formados por cromatografia a gás com detector por ionização de chama (GC-FID);
- Selecionar a melhor composição dos catalisadores estudados para produção de biodiesel etílico quanto ao rendimento da reação.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais

Foram empregados nitratos de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) da Sigma-Aldrich[®], nitratos de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ferro(III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e álcool etílico anidro da Synth[®], nitrato de bário ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e hidróxido de sódio (NaOH) da Dinâmica[®], todos de grau analítico. Ésteres linoleato de etila, linolenato de etila, oleato de etila, palmitato de etila e estearato de etila com pureza de 99% da Sigma-Aldrich[®]. Óleo de soja padrão alimentício.

4.2 Síntese, caracterização dos materiais e produção de biodiesel.

4.2.1 Síntese dos materiais tipo hidrotalcita

A HT e a PA com razão molar $3\text{M}^{2+}/1\text{M}^{3+}$ foram sintetizadas por coprecipitação (CREPALDI; VALIM, 1998). Solução de nitratos contendo 0,45 mols de Mg^{2+} e 0,15 mols de Al^{3+} para a HT e 0,45 mols de Mg^{2+} e 0,15 mols de Fe^{3+} para a PA foi adicionada em uma solução de carbonato de sódio ($0,075 \text{ mol L}^{-1}$) a 60°C com agitação vigorosa, o que resultou em um precipitado. O pH do meio foi mantido em torno de 10 durante a síntese por adição de solução 4 mol L^{-1} de NaOH a fim de evitar perda de carbonato por evolução de CO_2 . Após o término da coprecipitação, o sistema foi mantido a 60°C com agitação por 3 dias para que houvesse o crescimento e amadurecimento dos cristais. O precipitado cristalino foi então isolado por filtração a vácuo e lavado com água destilada em suspensão e agitação mecânica para remoção dos íons solúveis o quanto necessário até atingir pH neutro e posteriormente seco a 100°C por 12 horas.

A síntese dos materiais com substituição parcial dos íons Mg^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} foram procedidas da mesma maneira descrita, sendo que os metais substituintes Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} e Fe^{3+} foram adicionados em 10 e 20% em razão molar aos substituídos.

Todos os materiais sintetizados estão detalhados na Tabela 12, com suas identificações: *hidrotalcita* (HT), para os materiais a base de MgAl (série HT-Ba, HT-Cu e HT-Zn) e *piroaurita* (PA), para os materiais com a base de MgFe (série PA-Ba/Cu/Zn). Os números

representam a quantidade em porcentagem do íon substituinte no material, por exemplo: No material HT-Ba10Fe10, 10% de íons de Ba estão substituindo íons de Mg e 10% de íons de Fe estão substituindo íons de Al.

Tabela 12. Diferentes materiais tipo HT e PA sintetizados para o referido estudo.

Séries	Materiais Sintetizados
Hidrotalcita (referência)	MgAl (HT)
Série HT-Ba	HT-Ba10Fe10
	HT-Ba10Fe20
	HT-Ba20Fe10
	HT-Ba20Fe20
Série HT-Cu	HT-Cu10Fe10
	HT-Cu10Fe20
	HT-Cu20Fe10
	HT-Cu20Fe20
Série HT-Zn	HT-Zn10Fe10
	HT-Zn10Fe20
	HT-Zn20Fe10
	HT-Zn20Fe20
Piroaurita (referência)	MgFe (PA)
Série PA-Ba/Cu/Zn	PA-Ba10
	PA-Ba20
	PA-Cu10
	PA-Cu20
	PA-Zn10
	PA-Zn20

4.2.2 Produção dos óxidos metálicos mistos

Os óxidos catalisadores foram obtidos pela decomposição térmica das HTs e das PAs, trituradas em almofariz e peneiradas em malha de 150 mesh, em duas temperaturas (450 e 600°C) por 4 horas em ar.

4.2.3 Caracterização dos materiais sintetizados:

4.2.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise térmica dos materiais foi realizada por TGA a fim de verificar a decomposição em relação à temperatura. Foi utilizada uma balança termogravimétrica modelo TGA 4000 - PerkinElmer[®]. Amostras de aproximadamente 10,0 mg foram utilizadas para

análise em cadinho de cerâmica com isoterma de 1 minuto a 90°C e rampa de aquecimento de 100 à 600°C com taxa de aquecimento a 15°C min⁻¹ em atmosfera dinâmica de nitrogênio (20,0 mL min⁻¹).

4.2.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A variação de entalpia durante a decomposição térmica dos materiais sintetizados foi realizada por DSC. Para a análise foi utilizado um calorímetro modelo DSC 8000 - PerkinElmer[®]. Amostras de aproximadamente 3,0 mg foram utilizadas para análise em cadinho de alumínio, com isoterma de 1 minuto à 90°C, com taxa de aquecimento de 15°C min⁻¹ em atmosfera dinâmica de nitrogênio (20,0 mL min⁻¹) e faixa de temperatura de 90 à 530°C.

4.2.3.3 Área superficial específica (método BET)

A medida da área superficial específica foi determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio a -196°C (imerso em nitrogênio líquido) por um analisador de área superficial modelo Gemini VII 2390 - Micromeritics[®]. O método BET (Brunauer, Emmet e Teller) é utilizado para determinar a área superficial total (BARRETT et al., 1951). Amostras de aproximadamente 1,0 g foram aquecidas a 110°C por 1 hora em atmosfera de nitrogênio antes da análise para retirar qualquer vestígio de umidade que poderia interferir nos resultados.

4.2.3.4 Espectrofotometria no infravermelho (FTIR-ATR)

As estruturas químicas dos materiais foram observadas por FTIR-ATR. Espectros vibracionais dos materiais foram coletados em um espectrofotômetro modelo Spectrum UATR Two - PerkinElmer[®], na região de 4.000 a 400 cm⁻¹.

4.2.3.5 Difração de raios X (XRD)

A cristalinidade e as fases dos catalisadores sintetizados foram determinadas por XRD no pó em um difratômetro modelo MiniFlex 300 - Rigaku[®]. As amostras foram submetidas à radiação CuK α (λ = 1,54 Å) em um intervalo angular de 5 a 70° com variação de 2 θ por

minuto em temperatura ambiente. Os valores $d_{(003)}$ e $d_{(110)}$ correspondentes foram utilizados para calcular os parâmetros de rede estrutural da HT, onde a corresponde a média da distância dos cátions presentes dentro das camadas da estrutura dos materiais, ou seja, a dimensão da célula unitária ($a = 2 \times d_{(110)}$) e c distância das intercamadas ($c = 3 \times d_{(003)}$) (CAVANI et al., 1991; HÁJEK et al., 2015; PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001). Este cálculo é aplicável se as reflexões $d_{(001)}$ são nítidas. No entanto, se os picos são um tanto largos, c pode ser mais bem determinado pela média da posição dos picos de difração correspondentes a planos $d_{(003)}$ e $d_{(006)}$, de acordo com a fórmula $c = 3/(2 \times d_{(003)} + 2 \times d_{(006)})$ para uma célula unitária hexagonal (BÎRJEGA et al., 2005; PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001). O tamanho de cristalito foi calculado a partir da linha de difração em $62,5^\circ$, usando a Equação Scherrer (Equação 1):

Equação 1. Equação de Scherrer para o cálculo do tamanho do cristalito.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Onde:

D = tamanho médio dos cristalitos (comprimento/nm);

k = fator de forma (valor de $k = 0,9$);

λ = comprimento de onda de radiação CuK α (0,154056 nm);

β = largura à meia altura (FWHM - do inglês *full width at half maximum*), é a linha de ampliação na metade da máxima intensidade, depois de subtrair a linha de alargamento instrumental, em radianos;

θ = ângulo de difração.

4.2.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As características morfológicas dos catalisadores, tais como forma, tamanho e homogeneidade superficial foram verificados pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM), pela micrografia gerada do contraste topográfico observado em um microscópio eletrônico modelo EVO/LS15 – Zeiss®. As amostras foram pulverizadas sobre uma fita adesiva de cobre que revestiam os “stubs” de alumínio, em seguida foram submetidas ao jateamento com ouro, sendo recobertas com uma camada de 20,0 nm de espessura.

4.2.3.7 Basicidade dos óxidos catalisadores

A basicidade foi determinada utilizando uma balança termogravimétrica, modelo TGA 4000 - PerkinElmer[®]. Amostras calcinadas em mufla à 450°C de aproximadamente 10,0 mg foram utilizadas para análise em cadinho de cerâmica com nova calcinação e resfriamento até 50 a 40°C min⁻¹ com isoterma de 5 minuto em atmosfera dinâmica de CO₂ com pureza de 99,9% (fluxo de 20,0 mL min⁻¹). Manteve-se isoterma de 5 minutos até o equilíbrio de adsorção de acordo com o método descrito por LIU et al., (2015). O valor obtido na variação de massa após a inserção de CO₂ foi convertido proporcionalmente em mmol de CO₂ por grama do material.

4.2.3.8 Acidez dos óxidos catalisadores

A acidez foi determinada utilizando uma balança termogravimétrica, modelo TGA 4000 - PerkinElmer[®]. Amostras calcinadas em mufla à 450°C de aproximadamente 10,0 mg foram utilizadas para análise em cadinho de cerâmica com nova calcinação e resfriamento até 70°C à 90°C min⁻¹ com isoterma de 5 min à 70°C em atmosfera dinâmica de nitrogênio (30,0 mL min⁻¹) seguida de isoterma por 5 minutos a 70°C em atmosfera dinâmica de butilamina, para que houvesse o equilíbrio de adsorção de acordo com o método descrito por SILVA et al., (2004). O valor obtido na variação de massa após a inserção de butilamina foi convertido proporcionalmente em mmol de butilamina por grama do material.

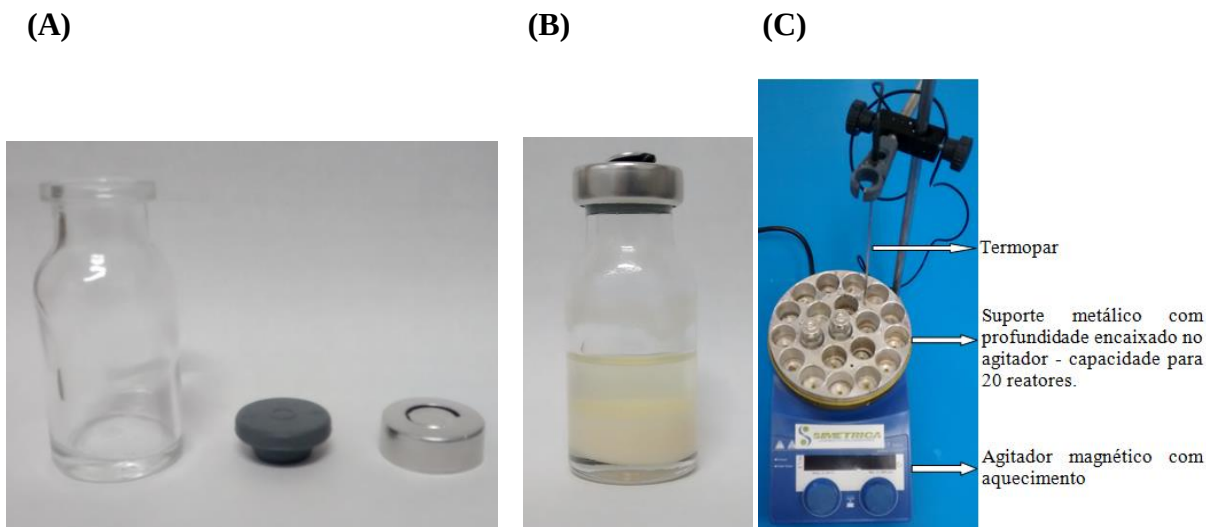
4.2.3.9 Potencial Zeta (ζ)

A diferença de potencial (tensão elétrica) entre a camada difusa e a camada de cisalhamento dos materiais sintetizados foi quantificada utilizando-se um instrumento modelo Zetasizer Nano ZS - Malvern[®], com uma célula de amostragem tipo 1060 com o tempo de equilíbrio de 30 segundos. As soluções de partida foram preparadas com água como dispersante (100,0 mg/10,0 mL), em temperatura ambiente, que foram mantidas sob agitação por 12 horas, permanecendo em repouso por 1 hora antes da realização da análise. Foi utilizado 1,0 mL da solução de partida na célula.

4.2.4 Produção do biodiesel

A reação de transesterificação do óleo de soja comercial com álcool etílico anidro foi conduzida em sistemas fechados (frascos de vidro com tampa de borracha e lacre de alumínio) com volume de 15,0 mL (Figura 8) e pressão autogerada, temperatura de 120°C em agitação constante de 450 rpm por 12 horas e uma razão molar etanol/óleo de 20:1 com 20% (m/m) de catalisador em relação ao óleo. A temperatura e o tempo de reação foram definidos experimentalmente. O biodiesel produzido foi destilado a vácuo para a retirada do álcool em excesso, transferido para um micro tubo tipo Eppendorf® e centrifugado por 10 minutos a 10.000 rpm (para separar o catalisador e o glicerol da fase oleosa) antes da coleta para quantificação.

Figura 8. Frascos de vidro com tampa de borracha e lacre de alumínio utilizado como reator e agitador magnético com aquecimento utilizado para as reações de transesterificação. (A) Frasco de vidro, lacre de borracha e tampa de alumínio, (B) Frasco lacrado com os reagentes, o catalisador e a barra de agitação magnética, (C) Agitador magnético com suporte metálico adaptado onde foram conduzidas as reações.



Por se tratar de um sistema em vidro, os reatores foram mantidos seguramente protegidos por vidro blindado para os casos de vazamentos e explosões.

4.2.5 Caracterização do biodiesel produzido:

4.2.5.1 Cromatografia a gás com detector por ionização de chama (GC-FID)

Para a quantificação dos ésteres por GC-FID, foi utilizado um aparelho modelo Clarus 680 - PerkinElmer[®]. Amostras de 1,0 µL foram diluídas apropriadamente e injetados no cromatógrafo utilizando coluna capilar Agilent[®] J&W Biodiesel EN 14103 Analysis GC Column 30,0 m, 0,320 mm, 0,25 µm para separação e quantificação dos ésteres produzidos. A temperatura do forno foi de 60 a 200°C com taxa de aquecimento 10°C min⁻¹ com posterior aumento para 240°C com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹. As temperaturas do injetor e do detector foram de 250°C, com nitrogênio como gás de arraste (fluxo de 1,0 mL min⁻¹). A quantificação dos ésteres foi baseada em curvas de calibração utilizando os ésteres linoleato de etila, linolenato de etila, oleato de etila, palmitato de etila e estearato de etila com pureza de 99%.

O rendimento (R) das reações de síntese foi definido como a massa total de ésteres obtidos (M_t) em relação à massa teórica esperada (M_e) na qual foi determinado a partir da Equação 2 (a), (b) e (c), proposto por URIOSTE et al., (2008):

Equação 2. Equações utilizadas para o cálculo do rendimento dos ésteres produzidos a partir da reação de transesterificação: **(A)**: determinação da massa teórica esperada (M_e); **(B)**: determinação da massa inicial de triglicerídeos (M_o); **(C)**: determinação do rendimento da síntese (R).

$$(A) M_e = (M_o \cdot MM_e) / MM_a \quad (B) M_o = C_a \cdot M_i \quad (C) R = (M_t / M_e) \cdot 100$$

Onde:

MM_e: massa molar do éster;

MM_a: massa molar do ácido graxo;

C_a: concentração de ácido graxo;

M_i: massa inicial de óleo utilizado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

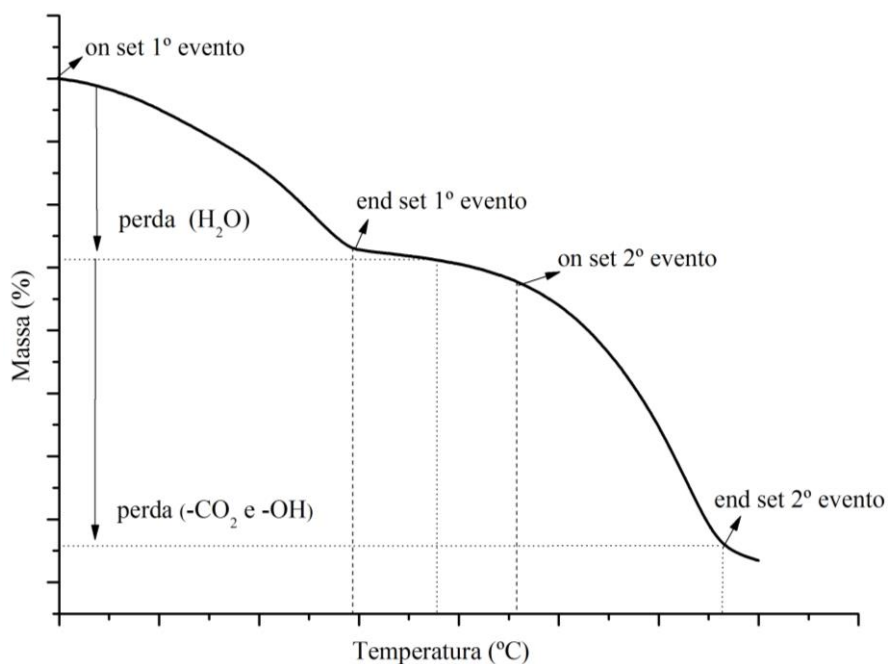
5.1 Caracterização dos materiais e produção de biodiesel

5.1.1 Caracterização dos materiais sintetizados:

5.1.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Para examinar a decomposição térmica dos materiais tipo HT substituídos em 10 e 20% pelos íons de Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} e dos materiais tipo PA substituídos em 10 e 20% pelos íons de Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} durante a calcinação, curvas de TGA e DTG (primeira derivada da curva TGA) foram traçadas. Na Figura 9 está exemplificado como foram realizados os cálculos de perda de massa nos termogramas dos materiais sintetizados.

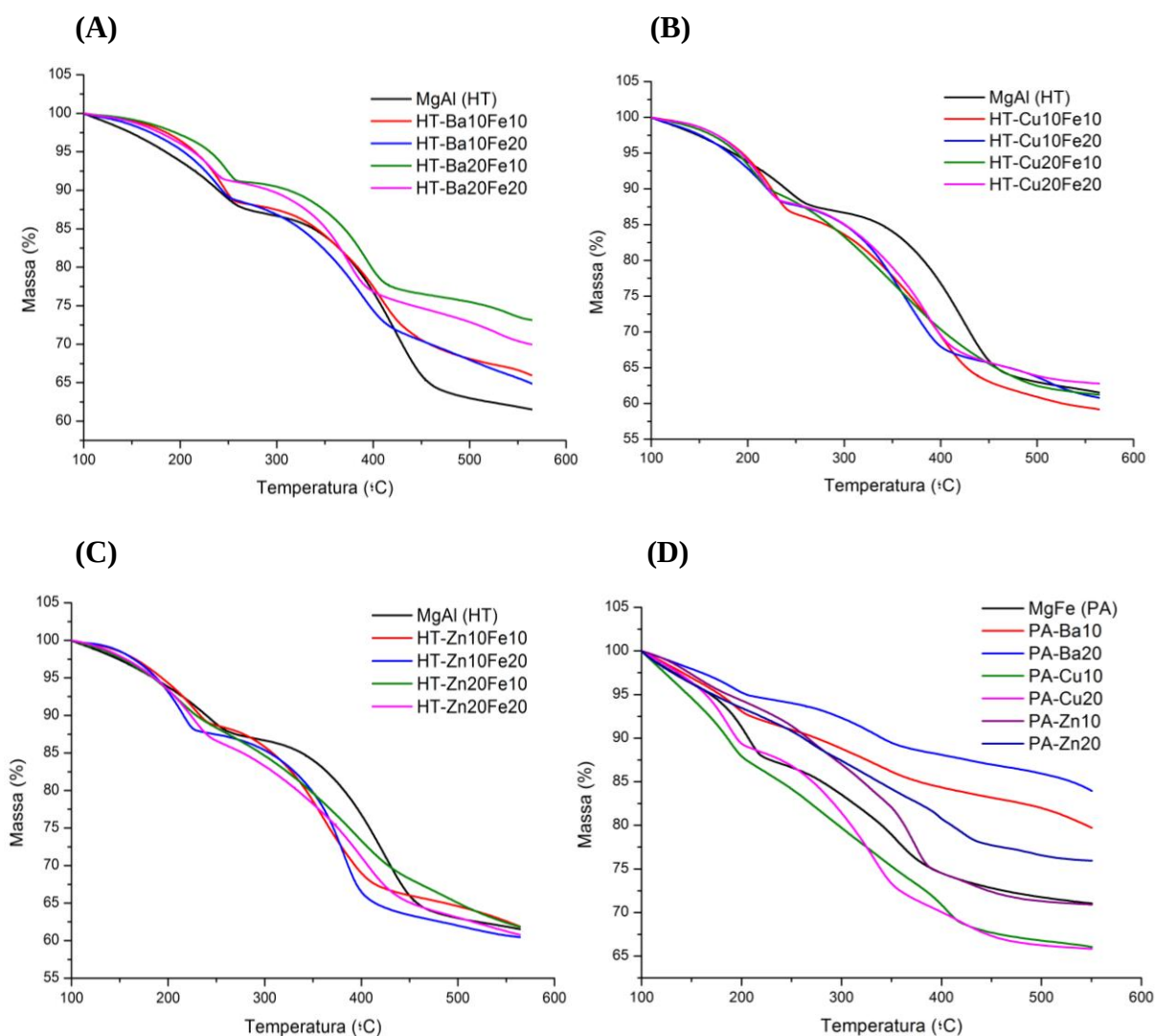
Figura 9. Exemplo de termograma típico da decomposição de HDLs com indicação dos pontos referentes aos eventos térmicos e respectivas perdas de massa.



A perda de massa iniciou em 100°C (*on set* do 1º evento), traçando-se retas paralelas às curvas por extrapolação encontrou-se os pontos que representam os demais eventos da curva, sendo o *end set* o fim do 1º e 2º evento e *on set* o início, respectivamente. A perda de massa nos eventos foi calculada levando em consideração a média entre o *end set* do 1º evento e *on set* do 2º evento, onde há uma aparente estabilidade, encontrado este ponto, a perda de massa

superior foi atribuída a H₂O e a inferior até o *end set* do 2º evento ao -OH e CO₂. Na Figura 10 são apresentados os termogramas normalizados das quatro séries de catalisadores sintetizados e na Tabela 13 estão detalhadas as perdas de massa no 1º e 2º evento e a perda de massa total.

Figura 10. Termogramas dos materiais sintetizados realizados em atmosfera de nitrogênio, de 100 a 550°C com taxa de aquecimento de 15°C min⁻¹, sendo (A) Série HT-Ba, (B) Série HT-Cu, (C) Série HT-Zn e (D) Série PA-Ba/Cu/Zn.



Na faixa de temperatura de calcinação, o processo de decomposição térmica pode ser descrito em duas etapas consecutivas com uma média de perda de massa total de 30% (Tabela 13). A primeira perda de massa, com média de 10,5% ocorre de 100°C até por volta de 250°C e é correspondente à remoção de moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície externa dos cristalitos (RAM REDDY et al., 2006). A segunda perda de massa, com média de

19,5% ocorre aproximadamente entre 250 e 550°C e é atribuída a descarbonatação (perda de CO₂ devido à decomposição dos íons carbonato) seguida da desidroxilação (causada pela condensação dos grupos hidroxila) das camadas (LI et al., 2011; NAIME FILHO, 2009).

Acima de 450°C observa-se um patamar, contendo aproximadamente 70% da massa inicial, devido aos resíduos da calcinação. Esse valor é atribuído à formação dos oxihidróxidos mistos e material amorfo (CHAGAS et al., 2012). Parte das hidroxilas permanece no material até cerca de 600°C, após essa temperatura ocorre formação dos óxidos duplos e há o colapso da estrutura lamelar (CREPALDI; VALIM, 1998).

Tabela 13. Perda de massa da análise termogravimétrica em porcentagem no 1º e 2º evento e perda de massa total.

Materiais	Perda de Massa (%)		
	1º Evento	2º Evento	Total
MgAl (HT)	11,9	23,4	35,3
Série HT-Ba			
HT-Ba10Fe10	11,3	18,1	29,4
HT-Ba10Fe20	10,9	17,0	27,9
HT-Ba20Fe10	8,68	13,6	22,3
HT-Ba20Fe20	8,43	14,2	22,6
Série HT-Cu			
HT-Cu10Fe10	12,9	23,7	36,6
HT-Cu10Fe20	11,8	20,4	32,2
HT-Cu20Fe10	10,2	25,8	36,0
HT-Cu20Fe20	11,5	21,4	32,9
Série HT-Zn			
HT-Zn10Fe10	11,1	21,6	32,7
HT-Zn10Fe20	12,0	23,3	35,3
HT-Zn20Fe10	10,6	20,3	30,9
HT-Zn20Fe20	13,0	21,5	34,5
Série PA-Ba/Cu/Zn			
MgFe (PA)	11,9	13,9	25,9
PA-Ba10	7,24	7,51	14,8
PA-Ba20	5,01	6,33	11,3
PA-Cu10	12,5	18,6	31,2
PA-Cu20	10,5	16,8	27,3
PA-Zn10	4,78	20,3	25,1
PA-Zn20	4,55	17,2	21,8
Média	10,5	19,6	30,1

Na Figura 10 - A observa-se que a inserção de bário provocou diminuição da perda de massa sendo que, com a adição de 10% houve uma redução de 6% e com 20% uma redução de aproximadamente 10% de massa quando comparado com o MgAl (HT), tal efeito pode ser atribuído a decomposição do BaCO₃ que acontece em 1360°C, revelando que com a calcinação, apenas o MgCO₃ sofreu decomposição, por volta de 350°C, como evidenciado pela primeira derivada da curva TGA (Figura 11 – B), com pico máximo em 410°C que sugere a sobreposição da desidroxilação e descarbonatação (LI et al., 2011). Os dois materiais

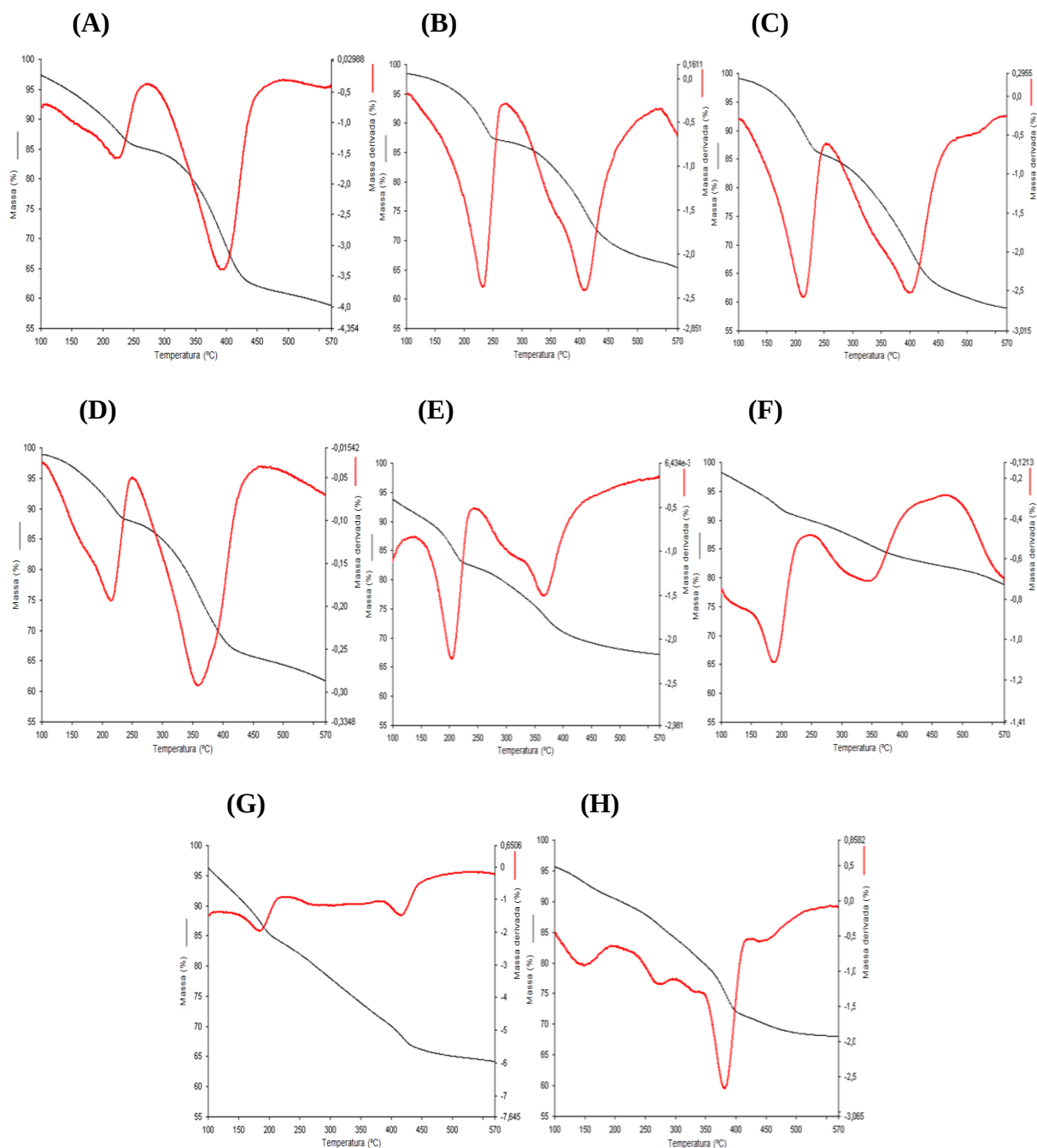
substituídos com 20% de bário apresentaram baixa perda de massa no primeiro evento, o que pode indicar menor capacidade de adsorção de moléculas de água. Os materiais que apresentaram baixas perdas de massa também apresentaram baixas áreas superficiais específicas, como mostra as análises S_{BET} , que por sua vez pode influenciar negativamente no processo catalítico da reação de transesterificação.

O ZnCO_3 se decompõe por volta de 300°C sendo consistente com as curvas de TGA traçadas (Figura 10 – C) que apresentaram perdas de massa em temperaturas pouco inferiores ao MgAl (HT), bem como o CuCO_3 , onde ainda se observa que os materiais com 10% de cobre tiveram um leve aumento na perda de massa, sugerindo que com a diminuição da quantidade de cobre o material se torna menos estável termicamente (Figura 10 – B).

Os termogramas da série PA-Ba/Cu/Zn (Figura 10 - D) revelaram que os íons substituintes provocam efeitos na PA semelhantes aos provocados na HT. O bário reduziu a perda de massa enquanto que o cobre aumentou, obtendo área superficial elevada. A adição de 10% de íons de zinco não alterou significativamente a decomposição do material, porém em 20% o zinco passa a influenciar perdendo 4% menos massa, o que pode indicar que a estrutura da PA sofreu algum tipo de alteração. A adição de zinco também reduziu a capacidade da PA de adsorver água, o que se verifica pela baixa perda de massa no primeiro evento.

Por uma questão de brevidade, apenas os termogramas dos materiais com substituição de 10% de M^{2+} e M^{3+} com suas respectivas derivadas são mostrados na Figura 11.

Figura 11. Primeira derivada das curvas de TGA dos materiais sintetizados realizados em atmosfera de nitrogênio, de 100 a 550°C com taxa de aquecimento de 15°C min⁻¹, sendo (A) MgAl - HT, (B) HT-Ba10Fe10, (C) HT-Cu10Fe10, (D) HT-Zn10Fe10, (E) MgFe – PA, (F) PA-Ba10, (G) PA-Cu10 e (H) PA-Zn10.



A definição de máximos e mínimos na curva derivada foi utilizada para determinar os limites das etapas de decomposição. Assim, os pontos máximos representam as velocidades máximas de decomposição, sendo que os mínimos nas curvas derivadas indicam o início e término dos processos que levam a perda de massa (LAL et al., 1981).

Os perfis DTG confirmam os resultados de TGA, exibindo dois principais eventos endotérmicos largos, com máximos em torno de 220 e 400°C para os materiais HT e 190 e 370°C para os materiais PA, mostrando que tanto as moléculas de água interlamelares quanto os íons carbonato interagem mais fortemente com as lamelas dos materiais tipo HT.

Os materiais HT apresentam picos endotérmicos no segundo evento com um pico ombro que sugere o processo sobreposto de desidroxilação e descarbonatação, com variações sutis na temperatura desses picos referente às interações do hidróxido e carbonato com as lamelas do material.

Nos materiais tipo PA o processo de desidroxilação ocorre de forma mais gradual, na Figura 11 – H, referente ao material PA-Zn10 esse processo se torna mais evidente, com uma curva maior atribuída à descarbonatação (máximo de 380°C) e outras três curvas menores (máximos de 270, 330 e 440°C) atribuídas à decomposição dos grupos hidroxilas.

A estabilidade térmica dos ânions interlamelares é pouco influenciada pelo tipo de cátions que constituem a lamela (CREPALDI; VALIM, 1998). Porém, já foi observado que a densidade de carga da mesma lamela pode influenciar a decomposição através do aumento da interação eletrostática entre as lamelas e o ânion (SCHUTZ; BILOEN, 1987; VALCHEVA-TRAYKOVA et al., 1993), assim a densidade das lamelas do material da série PA-Cu é maior do que a série PA-Zn que por sua vez é maior do que a PA-Ba, sendo assim, os efeitos da interação eletrostática são mais fortes no material PA-Cu10, o que pode justificar a temperatura superior de descarbonatação e desidroxilação observada na Figura 11 – G.

5.1.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

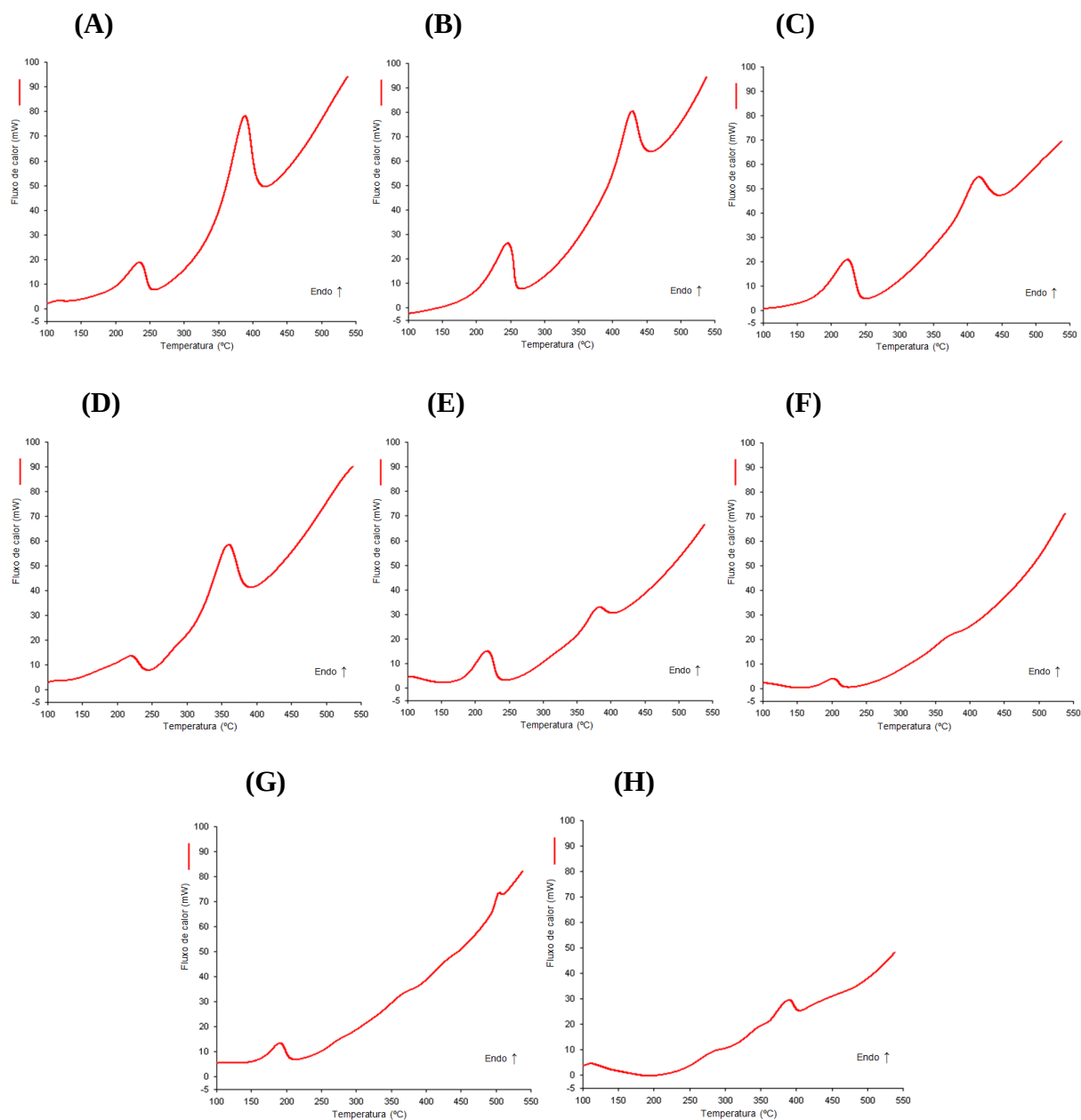
As curvas de DSC foram igualmente consistentes com os comportamentos térmicos dos materiais, revelando dois principais eventos endotérmicos. A Tabela 14 relaciona os resultados obtidos a partir das análises de DSC dos materiais e na Figura 12 são apresentados os termogramas dos materiais com substituição de 10% de M^{2+} e M^{3+} . A adição dos metais substituintes causaram alterações na temperatura de decomposição de ambos os eventos bem como nos valores de entalpia (ΔH).

Tabela 14. Variação de entalpia no 1º e no 2º evento das curvas de DSC.

Material	T (°C)		ΔH (J g ⁻¹)	
	1º Evento	2º Evento	1º Evento	2º Evento
MgAl (HT)	235	388	128	462
HT-Ba10Fe10	246	428	231	261
HT-Cu10Fe10	234	414	238	181
HT-Zn10Fe10	218	358	110	320
MgFe (PA)	217	380	152	66,1
PA-Ba10	201	368	35,9	16,4
PA-Cu10	190	365	74,1	15,8
PA-Zn10	281	388	13,1	54,4

Nos materiais tipo HT as temperaturas de decomposição no primeiro evento permaneceram próximas, com excessão do material contendo bário, apresentando decomposição 11°C acima da referência e baixa perda de massa no 1º evento como determinado pela curva de TGA, o que revela uma possível interação mais forte entre a água e as lamelas do material. O substituinte bário e o substituinte cobre elevaram os valores de ΔH no 1º evento e diminuíram no 2º. Nos materiais tipo PA observam-se reduções de ΔH em ambos os eventos quando comparados com a referência, demonstrando que os metais substituintes provocaram efeitos maiores na PA do que na HT.

Figura 12. Curvas de DSC dos materiais sintetizados realizados em atmosfera de nitrogênio, de 100 a 530°C com taxa de aquecimento de 15°C min⁻¹, sendo (A) MgAl - HT, (B) HT-Ba10Fe10, (C) HT-Cu10Fe10, (D) HT-Zn10Fe10, (E) MgFe – PA, (F) PA-Ba10, (G) PA-Cu10 e (H) PA-Zn10.



5.1.1.3 Área superficial específica (método BET)

Dado que a catálise heterogênea é um processo superficial, se faz necessário conhecer a área específica dos sólidos utilizados como catalisadores (BERNARDO, 2010).

A Tabela 15 apresenta as respectivas áreas superficiais específicas dos materiais calcinados a 450 e 600°C. Observa-se que houve a redução da área superficial específica quando calcinado a 600°C, com exceção do material de referência, MgAl (HT) e do material HT-Ba₁₀Fe₁₀. A calcinação em elevadas temperaturas provocam o fenômeno de sinterização e o colapso da estrutura em camadas do material, diminuindo a área superficial (BERNARDO, 2010; CHOUDHARY et al., 1997; GOUVEIA, 2006). A sinterização é comum em estruturas porosas quando submetidas a altas temperaturas, ocorrendo uma contração da estrutura do material provocado pela diminuição dos poros e da área superficial, consequentemente aumentando a densidade.

Os materiais tipo HT e PA quando calcinados em temperaturas intermediárias, no caso 450°C, resultam em um aumento da área superficial atribuído à formação de maior número de microporos (SANFILIPPO, 1997). Esse aumento tem sido relacionado à formação de canais na estrutura do material durante a evolução do vapor de água e gás carbônico (CAVANI et al., 1991; RIVES, 2002). Quando comparado os resultados na análise da área superficial específica com os dados de perda de massa total obtidos na análise termogravimétrica, se observa que os materiais que tiveram maiores perdas de massa apresentaram áreas superficiais altas e o inverso se confirma.

Tabela 15. Área superficial específica S_{BET} dos catalisadores calcinados a 450 e 600°C.

Materiais	Área Superficial Específica ($m^2 g^{-1}$)	
	450°C	600°C
MgAl (HT)	43,7 ± 1,1	69,1 ± 3,7
Série HT-Ba		
HT-Ba10Fe10	88,5 ± 5,7	126 ± 19
HT-Ba10Fe20	121 ± 17	110 ± 11
HT-Ba20Fe10	55,8 ± 2,4	28,2 ± 0,91
HT-Ba20Fe20	63,1 ± 4,0	57,7 ± 3,3
Série HT-Cu		
HT-Cu10Fe10	152 ± 14	142 ± 11
HT-Cu10Fe20	109 ± 9,1	86,7 ± 7,1
HT-Cu20Fe10	95,0 ± 6,4	83,0 ± 3,3
HT-Cu20Fe20	83,0 ± 4,7	59,6 ± 3,1
Série HT-Zn		
HT-Zn10Fe10	79,5 ± 5,5	77,3 ± 5,8
HT-Zn10Fe20	293 ± 49	216 ± 26
HT-Zn20Fe10	83,2 ± 3,7	46,0 ± 0,64
HT-Zn20Fe20	119 ± 10	83,2 ± 4,5
Série PA-Ba/Cu/Zn		
MgFe (PA)	63,4 ± 3,1	38,7 ± 0,87
PA-Ba10	74,1 ± 3,4	48,6 ± 2,8
PA-Ba20	53,7 ± 2,0	29,1 ± 0,58
PA-Cu10	79,6 ± 4,6	40,6 ± 0,61
PA-Cu20	78,0 ± 4,8	61,7 ± 3,6
PA-Zn10	46,0 ± 1,3	27,5 ± 0,62
PA-Zn20	86,6 ± 3,7	50,5 ± 2,2

A maioria dos materiais tipo HT apresentaram maiores áreas superficiais quando comparados com a referência MgAl (HT). O material HT-Zn10Fe10 se destacou apresentando área superficial de $293 m^2 g^{-1}$ para o material calcinado a 450°C e $216 m^2 g^{-1}$ para o material calcinado a 600°C, já a menor área superficial dos materiais tipo HT ficou com o material HT-Ba20Fe10 calcinado à 600°C ($28,0 m^2 g^{-1}$). As menores áreas superficiais de todas as séries foram identificadas nos materiais da Série PA-Ba/Cu/Zn calcinadas à 600°C sendo o material PA-Zn10 o menor de todos ($27,5 m^2 g^{-1}$). Observou-se que no geral, com a menor adição de íons M^{2+} (Ba^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) proporcionou áreas superficiais maiores, o que sugere menor perturbação na estrutura do material, e a adição da maior quantidade de íons M^{3+} (Fe^{3+}) provocou aumento de área nos catalisadores da Série HT-Ba e HT-Zn, revelando um efeito positivo na estrutura desses materiais.

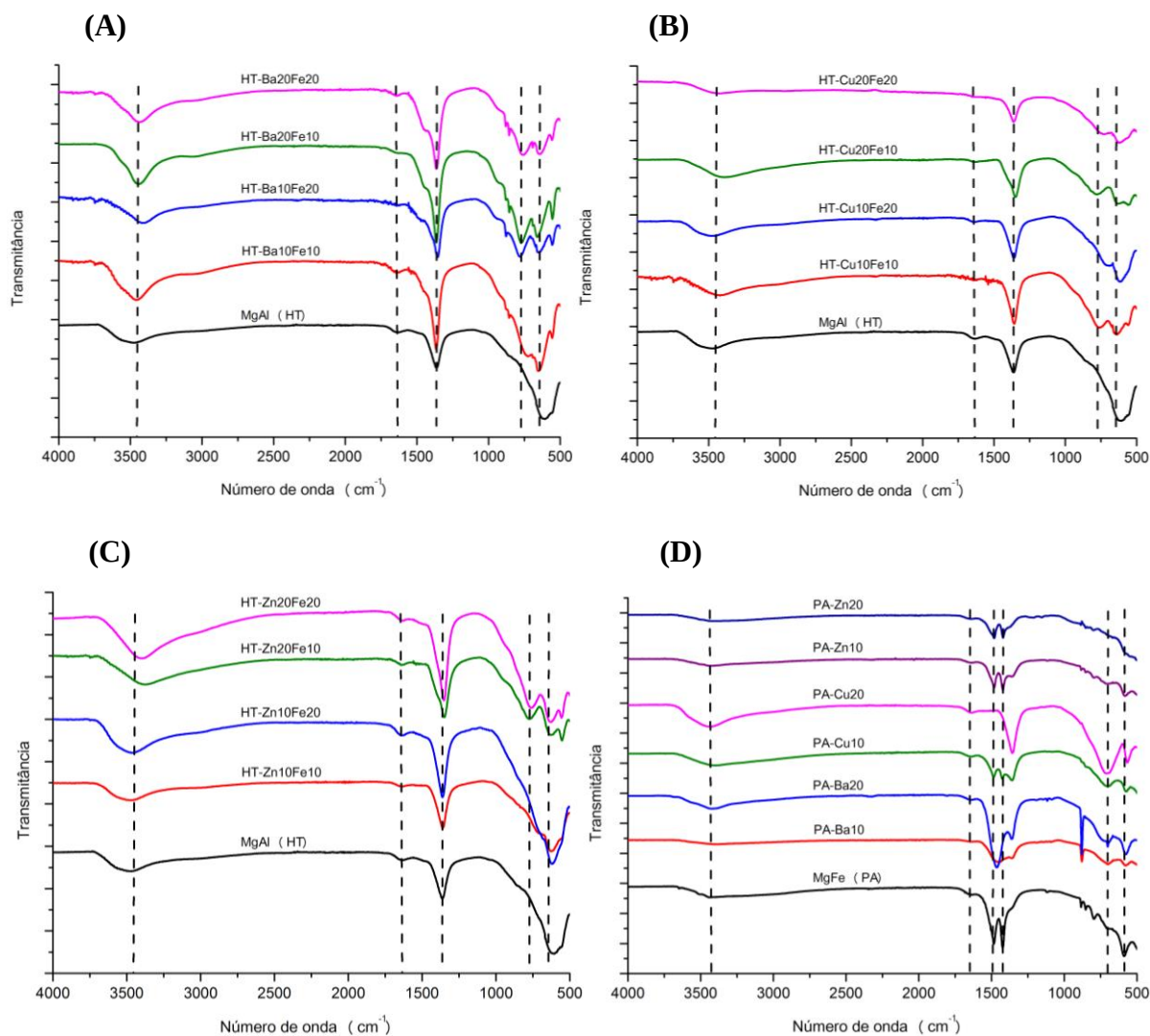
Os valores de área superficial específica, encontrados na literatura para os HDLs normalmente estão em uma faixa de 50 a $80 m^2 g^{-1}$, contudo o tratamento hidrotérmico, o tempo utilizado para este tratamento, a velocidade de adição (na coprecipitação) e a concentração das soluções utilizadas alteram a precipitação, forma e porosidade dos HDLs, assim, influenciando significativamente a área superficial do material, podendo ultrapassar 200

$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (CREPALDI; VALIM, 1998). Assim sendo, o tratamento hidrotérmico à 60°C por três dias provavelmente foi o principal responsável pelos altos números de área superficial específica dos materiais sintetizados.

5.1.1.2 Espectrofotometria no infravermelho (FTIR-ATR)

Os espectros vibracionais dos materiais sintetizados são mostrados na Figura 13 e exibem características semelhantes a os espectros de materiais similares encontrados na literatura (CHAGAS et al., 2012; DAS et al., 2006; HERRERO et al., 2007).

Figura 13. Espectros no infravermelho das séries sintetizadas não calcinadas, sendo (A) Série HT-Ba; (B) Série HT-Cu; (C) Série HT-Zn e (D) Série PA-Ba/Cu/Zn.



A banda de absorção forte e larga entre 3500 e 3400 cm^{-1} é devida à contribuição dos modos de estiramento assimétrico dos grupos hidroxilas (ν_{OH}) das lamelas e das moléculas de água interlamelares (DAS et al., 2006; HERRERO et al., 2007); a fraca absorção em torno de 1630 cm^{-1} nos espectros é atribuída ao modo de deformação angular dos grupos OH das moléculas de água (δ_{OH}) e a intensidade destas duas bandas depende do tipo de ânion e da quantidade de água interlamelar (SANTOS; CORRÊA, 2011), assim os espectros das séries HT-Ba e HT-Zn revelaram bandas mais intensas e portanto, tais substituintes contribuíram para a retenção de água interlamelar. A quantidade de água interlamelar presente na estrutura dos materiais tipo HT e PA contribuem para a área superficial e porosidade do material após a calcinação. As análises pelo método BET revelaram médias de área superficial específica de 82 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para os materiais da série HT-Ba e 144 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para os materiais da série HT-Zn, ambas calcinadas a 450°C, enquanto a série HT-Cu e PA-Ba/Cu/Zn obtiveram médias de 110 e 70 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente. A discrepância da área superficial dos materiais contendo Cu^{2+} pode ser explicada pelo fato do carbonato, e não apenas a água interlamelar, contribuir para os resultados de área superficial.

A banda intensa em 1370 cm^{-1} é atribuída ao modo de estiramento C-O assimétrico (ν_3) de carbonato intercalado e o ombro em torno de 1380 cm^{-1} ao alongamento assimétrico de íons nitrato, essa mais evidente na série PA-Ba/Cu/Zn por não estar sobreposta a banda referente ao carbonato (RAM REDDY et al., 2006; ZHANG et al., 2014). Já a banda em torno de 770 cm^{-1} corresponde ao modo de deformação fora do plano de íons carbonato e, o modo de deformação no plano é observado por volta de 650 cm^{-1} (CHAGAS et al., 2012).

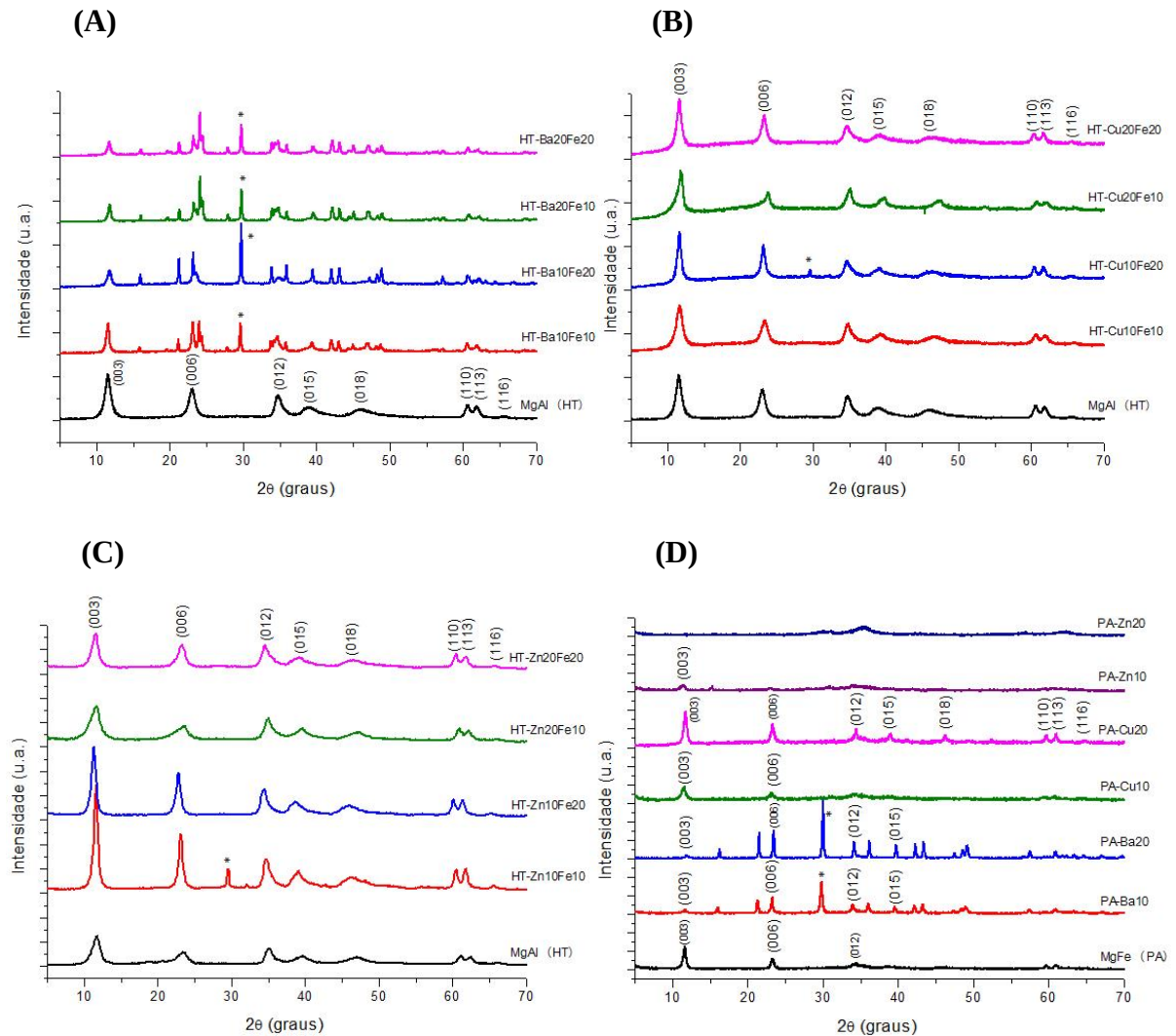
Ainda na região de baixo número de onda, a absorção em torno de 540 e 570 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração das unidades carbonato-água bem como atribuída aos modos de vibração de rede O-M-O, M-O-M e M-OH, onde M é Mg^{2+} ou Al^{3+} (NAIME FILHO, 2009; RIVERA et al., 2006; ZHANG et al., 2007).

Espectros que apresentam bandas mais definidas na região de menores números de onda indicam maior cristalinidade (CHAGAS et al., 2012), logo os catalisadores sintetizados da série HT-Ba (Figura 13 - A) e da série HT-Zn (Figura 13 - C) apresentaram cristalinidade elevada, tais resultados são confirmados pelas análises de difração de raios X.

5.1.1.3 Difração de raios X (XRD)

A Figura 14 mostra os difratogramas obtidos para os materiais sintetizados sem calcinação. Os difratogramas revelaram picos basais característicos de HTs para as séries HT-Cu e HT-Zn e com grandes diferenças para os materiais da série HT-Ba e PA-Ba/Cu/Zn.

Figura 14. Difratogramas dos materiais sintetizados não calcinados, sendo (A) Série HT-Ba; (B) Série HT-Cu; (C) Série HT-Zn e (D) Série PA-Ba/Cu/Zn.



Os padrões de difração de raios X das séries HT-Cu e HT-Zn são classificados no sistema cristalino hexagonal com simetria romboédrica (3R) assim como a HT, apresentando o mesmo número de linhas de difração nos mesmos valores de 2θ (REIS, 2009), com reflexões simétricas para (003), (006), (110) e (113) e picos largos e assimétricos para (012), (015) e (018) indicando que não houve segregação de fases durante a coprecipitação e que os

íons de cobre e zinco substituíram parcialmente os íons de magnésio na estrutura. Os raios iônicos do cobre (0,73 Å) e do zinco (0,74 Å) são muito próximos ao do magnésio (0,72 Å) tornando a substituição desses íons na estrutura cristalina da HT favorável, mantendo a fase única e preservando sua estrutura lamelar. REIS, (2009) afirma que os raios iônicos dos substituintes devem estar entre 0,50 e 0,74 Å para formar estruturas cristalinas estáveis e não ocorrer formação de fase secundária nos materiais tipo HT.

As linhas de difração que aparecem em angulação de 30° em alguns dos materiais, identificadas com um asterisco revelam a presença de nitrato de sódio, provavelmente resultantes de uma lavagem ineficiente.

A diferença de cristalinidade dos materiais pode ser identificada pela intensidade dos picos de difração, isto é, quanto mais estreito e intenso for o pico de difração, mais cristalino será o material (REIS, 2009). Assim, os materiais HT-Zn10Fe10 e HT-Zn10Fe20 (Figura 14 – C) alcançaram cristalinidade acima da média sugerindo que a menor quantidade do substituinte zinco foi capaz de aumentar a cristalinidade do material, o que não ocorre com os outros substituintes e nem com a maior quantidade de zinco.

Na Figura 14 - A estão apresentados os difratogramas da série HT-Ba. Nota-se que houve formação de HT revelados pelos picos de difração característicos, porém outros picos não referentes à HT mostram que houve formação de uma fase segregada. Este comportamento difratográfico dos materiais substituídos com bário pode ser justificado pelo tamanho do raio iônico deste (1,4 Å), bem superior ao do magnésio e ao limite estabelecido de 0,74 Å para a formação de estruturas cristalinas monofásicas e estáveis. Cátions com raios iônicos grandes como o Ba^{2+} tendem a não formar os hidróxidos duplos e sim seus respectivos hidróxidos simples, visto que o arranjo octaédrico torna-se instável, causando uma distorção para o interior do domínio interlamelar (CREPALDI; VALIM, 1998). Desta forma, esses picos provavelmente se referem ao hidróxido de bário em sobreposição as difrações da HT, não atingindo o objetivo de substituir parcialmente o magnésio pelo bário na estrutura cristalina do material para obter um hidróxido misto de magnésio, alumínio e bário. Apesar da segregação de fases, o material apresentou boa cristalinidade com picos de difração estreitos.

O difratograma do material tipo PA é muito semelhante ao da HT por apresentar estrutura cristalina hexagonal com simetria romboédrica (3R) assim como a HT, logo os picos de difrações (003), (006), (012), (015), (018), (110) e (113) estão presentes como também mostrado por FERREIRA et al., (2004). Na Figura 14 – D estão os difratogramas da série PA-Ba/Cu/Zn, nota-se que as difrações (003), (006) e (012) que normalmente são mais intensas

para este tipo de material aparecem nos difratogramas com intensidades reduzidas e os outros picos característicos de menor intensidade não são visíveis. Este resultado inadequado provavelmente se deve ao aparelho utilizado para a realização das análises não possuir monocromador, interferindo nos materiais que contém grande quantidade de ferro.

Os resultados dos parâmetros de rede dos materiais sintetizados obtidos na análise de XRD estão na Tabela 16. Apenas as séries HT-Cu e HT-Zn que obtiveram difratogramas iguais ao da HT, sem formação de fase secundária e sem perda de resolução, puderam ter seus parâmetros calculados.

Tabela 16. Parâmetros de rede dos materiais sintetizados obtidos na análise de XRD.

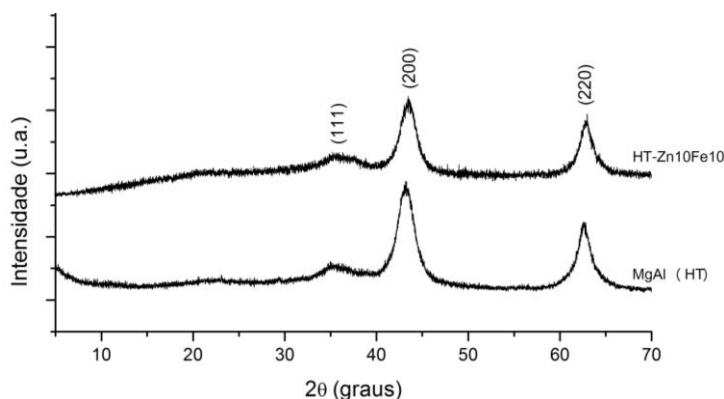
Materiais	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>D</i> (Å)
MgAl (HT)	2,996	22,92	102,5
Série HT-Cu			
HT-Cu10Fe10	2,995	22,64	86,64
HT-Cu10Fe20	3,061	22,73	155,6
HT-Cu20Fe10	3,044	22,38	94,47
HT-Cu20Fe20	3,063	22,77	124,7
Série HT-Zn			
HT-Zn10Fe10	3,057	22,87	145,7
HT-Zn10Fe20	3,081	23,52	131,0
HT-Zn20Fe10	3,045	22,41	58,73
HT-Zn20Fe20	3,058	23,03	99,47

Observa-se que a dimensão da célula unitária (parâmetro de rede *a*) aumentou com a substituição do magnésio por cobre e zinco e do alumínio por ferro, fato atribuído aos maiores raios iônicos dos substituintes nas lamelas (HERRERO et al., 2007). O tamanho do cristalito (parâmetro de rede *D*) aumenta com a menor porcentagem de zinco, revelando um material com alta cristalinidade.

À distância interlamelar (parâmetro de rede *c*) depende principalmente do tamanho do ânion, hidratação e das forças eletrostáticas entre as camadas e os ânions das intercamadas (BÎRJEGA et al., 2005). Nota-se que com a diminuição do teor de alumínio as forças eletrostáticas diminuem, aumentando os valores de *c*, estando de acordo com os estudos de BÎRJEGA et al., (2005) e DEL ARCO, et al., (2000). Valores superiores de *c* também podem indicar maior grau de hidratação, estando a Série HT-Zn de acordo com as análises de TGA, onde observou maior perda de massa referente a água nos materiais com menor teor de alumínio.

A Figura 15 mostra dois exemplos dos padrões de XRD obtidos pela calcinação à 450°C do material tipo hidrotalcita.

Figura 15. Exemplos de difratogramas dos materiais sintetizados calcinados à 450°C.



A decomposição térmica dos materiais tipo hidrotalcita à 450°C produz um material altamente desordenado, há dois principais picos largos, indicando uma fase com pequenas nanopartículas pobremente ordenadas ou mesmo uma fase amorfa (FERREIRA et al., 2004).

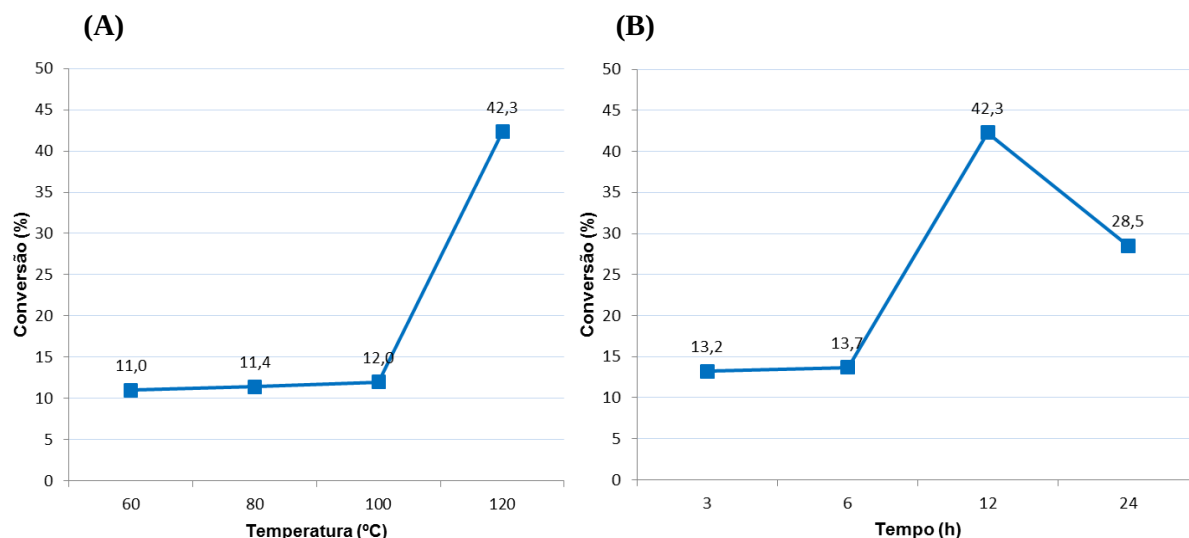
Os picos de difrações referentes aos índices de Miller (200) e (220) são típicos para a formação de periclásio (MgO) (KUSTROWSKI et al., 2004). Estes picos de difrações confirmam que os íons de alumínio foram altamente dispersados na estrutura do MgO sem formação de fases (CONSTANTINO et al., 1995; REICHLE et al., 1986).

5.1.1.6 Determinação da temperatura e do tempo de reação

Foram realizados testes catalíticos em quatro diferentes temperaturas (60, 80, 100 e 120°C) e quatro diferentes tempos (3, 6, 12 e 24 h) a fim de determinar as melhores condições para as reações de transesterificação. As demais condições foram mantidas constantes, ou seja, razão molar etanol/óleo de 20:1 com 20% (m/m) de catalisador em relação ao óleo. Foi utilizado como catalisador de referência, a hidrotalcita MgAl (HT).

O Gráfico 5 apresenta os valores de conversão em biodiesel etílico obtido nos testes catalíticos, sendo (A) variando a temperatura e mantendo o tempo em 12 horas e (B) variando o tempo de reação e mantendo a temperatura em 120°C. Todas as reações foram realizadas em duplicata e os valores apresentados equivalem à média.

Gráfico 5. Valores de conversão em biodiesel etílico obtido nas diferentes temperaturas (°C) e tempos (h) de reações testados utilizando hidrotalcita, MgAl como catalisador.



O Gráfico 5 - A mostra os resultados com a variação da temperatura. Observa-se que a 120°C ocorre à máxima conversão dentre as temperaturas testadas. Não foi possível testes a temperaturas superiores a essa devido ao limite de resistência dos reatores utilizados. Já o Gráfico 5 - B apresenta os valores de conversão obtidos variando o tempo. Observa-se que no tempo de 12 horas ocorre a maior conversão e em 24 horas o valor diminui fato provavelmente relacionado aos limites físicos do reator utilizado, que mesmo estando lacrado pode ter perdido parcialmente a pressão devido a possíveis vazamentos de vapor de etanol no decorrer do tempo, influenciando negativamente no equilíbrio químico e consequentemente nos valores de conversão.

Portanto, a temperatura de 120°C e o tempo de 12 horas foram adotados como condições de referência para os demais testes catalíticos.

5.1.2 Quantificação do biodiesel produzido:

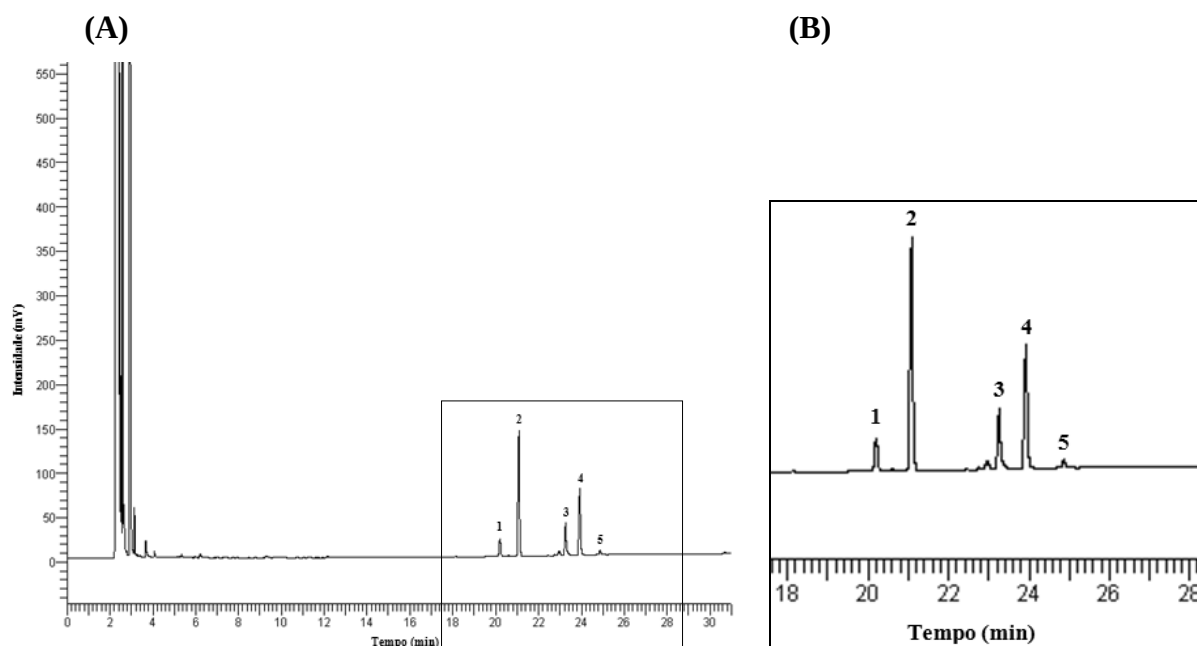
5.1.2.1 Cromatografia a gás com detector por ionização de chama (GC-FID)

Os rendimentos do biodiesel etílico produzido na transesterificação foram determinados por cromatografia a gás com detector por ionização de chama (GC-FID).

Nas condições experimentais investigadas, o cromatograma é integrado no intervalo de 0 a 30 min com o objetivo de abranger os picos da maior parte dos ésteres derivados de fontes

graxas (Figura 16 – A). A Figura 16 - B mostra um detalhe ampliado de um cromatograma típico de GC-FID, onde os ésteres correspondentes e o padrão interno (heptadecanoato de metila) são identificados.

Figura 16. Típico cromatograma de GC-FID do biodiesel etílico de óleo de soja produzido. 1 – palmitato de etila, 2 – padrão interno (heptadecanoato de metila), 3 – oleato de etila, 4 – linoleato de etila e 5 - linolenato de etila, sendo (B) a ampliação do (A) no intervalo entre 18 a 28 minutos.



O intervalo apresentado entre 18 a 28 minutos (Figura 16 – B) mostra apenas os tempos de retenção dos principais ésteres graxos que contribuem para a composição do biodiesel proveniente do óleo de soja. Os picos foram identificados através da injeção individual de cada um dos ésteres e determinação do tempo de retenção.

Os picos que extrapolam o cromatograma no intervalo entre 2 a 4 minutos correspondem ao hexano utilizado para diluir a amostra e ao metanol utilizado na lavagem da seringa injetora.

A Tabela 17 trás as porcentagens de biodiesel produzido com os diferentes catalisadores nas duas temperaturas de calcinação testadas (450 e 600°C).

Tabela 17. Rendimentos do biodiesel em porcentagem referentes aos testes catalíticos nas duas temperaturas de calcinação dos catalisadores (450 e 600°C).

Materiais	Rendimento (%)	
	450°C	600°C
MgAl (HT)	42,3	33,3
Série HT-Ba		
HT-Ba10Fe10	18,7	15,9
HT-Ba10Fe20	29,6	52,1
HT-Ba20Fe10	34,1	38,2
HT-Ba20Fe20	22,7	54,2
Série HT-Cu		
HT-Cu10Fe10	15,2	16,8
HT-Cu10Fe20	43,0	69,8
HT-Cu20Fe10	25,0	22,2
HT-Cu20Fe20	18,9	28,4
Série HT-Zn		
HT-Zn10Fe10	61,3	40,3
HT-Zn10Fe20	36,5	27,0
HT-Zn20Fe10	29,6	22,1
HT-Zn20Fe20	29,5	28,9
Série PA-Ba/Cu/Zn		
MgFe (PA)	25,7	22,7
PA-Ba10	31,0	27,2
PA-Ba20	22,4	35,0
PA-Cu10	14,9	20,6
PA-Cu20	19,1	31,5
PA-Zn10	43,4	60,5
PA-Zn20	43,4	31,5

Após os testes catalíticos e a quantificação por GC-FID cujos resultados estão apresentados na Tabela 17, dez reações com catalisadores diferentes foram repetidas de forma aleatória e quantificadas para se certificar da reprodução dos rendimentos obtidos. As médias de conversão em biodiesel dos catalisadores empregados nas duas temperaturas de calcinação são mostradas na Tabela 18.

Tabela 18. Médias de conversão em biodiesel das séries de catalisadores empregados.

Séries	Conversão (%) dos catalisadores calcinados a 450°C	Conversão (%) dos catalisadores calcinados a 600°C
HT-Ba	26,3	40,1
HT-Cu	25,5	34,3
HT-Zn	39,2	29,6
PA-Ba/Cu/Zn	28,6	32,7

A série HT-Cu e a série PA-Ba/Cu/Zn obtiveram média geral abaixo da referência (42,3% para 450°C) revelando, portanto baixa eficiência catalítica para os catalisadores tipo HT substituídos com 10 e 20% de Cu^{2+} e Fe^{3+} e para os catalisadores tipo PA substituídos com 10 e 20% dos íons bivalentes Ba^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} na referida temperaturas de calcinação.

A série HT-Ba calcinada a 600°C obteve rendimento superior ao da referência (40,1%), no entanto, os catalisadores com íons de bário apresentaram formação de fase secundária como mostrado nas análises de difração de raios X, logo não se atingiu o objetivo de sintetizar um material homogêneo. Devido a este motivo, os materiais da série HT-Ba foram descartados, restando a série HT-Zn, sendo esta considerada a mais promissora para a catálise de transesterificação para produção de biodiesel etílico.

5.1.3 Escolha do melhor catalisador

O objetivo aqui foi selecionar o melhor catalisador de todas as séries para, a partir dele realizar as demais caracterizações e os testes catalíticos em ultrassom.

Analisando os rendimentos das reações, Tabela 17, a série HT-Zn calcinados a 450°C obteve bons rendimentos, sendo melhor o catalisador HT-Zn10Fe10 com 61% de conversão em biodiesel, logo, este foi escolhido para dar continuidade ao estudo.

Após a escolha, fez-se necessário à síntese de padrões de materiais tipo HT com substituição parcial (10%) dos íons de magnésio por íons de zinco e HTs com igual porcentagem de substituição dos íons de alumínio por íons de ferro, para melhor avaliar os efeitos dos substituintes isoladamente no processo catalítico.

A temperatura de 450°C foi adotada como a melhor temperatura de calcinação dos materiais. A Tabela 19 apresenta os resultados das análises realizadas no catalisador selecionado e nas três referências.

Tabela 19. Resultados das análises dos catalisadores selecionados para dar continuidade ao trabalho.

Catalisador	Perda de Massa (%)			Parâmetros de Rede (Å)			Rendimento (%)
	1º Evento	2º Evento	Total	a	c	D	
MgAl (HT)	11,9	23,4	35,3	2,996	22,92	102,5	42,3
HT-Zn10	14,3	24,8	39,1	3,002	22,91	159,7	21,5
HT-Fe10	12,2	21,8	34,0	2,999	22,91	181,3	17,3
HT-Zn10Fe10	11,1	21,6	32,7	3,057	22,87	145,7	61,3

5.1.3.1 Basicidade dos óxidos catalisadores

A Tabela 20 apresenta os valores obtidos da capacidade de adsorção de CO₂ convertido proporcionalmente em mmol de CO₂ por grama do material (calcinado à 450°C).

Tabela 20. Adsorção de CO₂ em mmol g⁻¹ pelos catalisadores.

Catalisadores	Basicidade – Adsorção (mmol CO ₂ g ⁻¹)
MgAl (HT)	0,569
HT-Zn10	0,414
HT-Fe10	0,454
HT-Zn10Fe10	0,291

A temperatura e o pH da solução do precipitado bem como o tempo de amadurecimento do precipitado apresentam uma forte influência sobre a basicidade final dos óxidos mistos (GUO; FANG, 2011).

Os resultados revelam que a ordem da capacidade de adsorção de CO₂ é MgAl (HT) > HT-Fe10 > HT-Zn10 > HT-Zn10Fe10. A diminuição da basicidade pode estar relacionada à substituição dos íons de magnésio (um metal alcalino terroso) por íons de zinco, nota-se que quando há substituição de 10% dos íons de magnésio por íons de zinco houve redução mais significativa da basicidade quando comparada ao material que teve apenas os íons de alumínio substituídos, porém a substituição conjunta de magnésio e alumínio por zinco e ferro diminui significativamente a basicidade do material, revelando que os metais substituintes provocaram diminuição no número de sítios catalíticos básicos.

LIU et al., 2015 afirmam que o aumento da capacidade de adsorção de CO₂ está mais relacionado às características químicas do material do que da área superficial específica e o volume dos poros. De fato quando se compara as áreas superficiais específicas do MgAl (HT) (43,7 m² g⁻¹) com o catalisador HT-Zn10Fe10 (79,5 m² g⁻¹) e suas capacidades de adsorção de CO₂, percebe-se que apesar do catalisador HT-Zn10Fe10 ter área superficial superior, o número de sítios catalíticos básicos são menores e a conversão em biodiesel é maior para este catalisador, o que pode estar relacionado aos sítios catalíticos ácidos, que podem estar influenciando o processo catalítico mais significativamente.

5.1.3.2 Acidez dos óxidos catalisadores

A Tabela 21 apresenta os valores obtidos da capacidade de adsorção de butilamina convertido proporcionalmente em mmol de butilamina por grama do material (calcinado à 450°C).

Tabela 21. Adsorção de butilamina em mmol g⁻¹ pelos catalisadores.

Catalisadores	Acidez – Adsorção (mmol butilamina g ⁻¹)
MgAl (HT)	0,091
HT-Zn10	0,064
HT-Fe10	0,087
HT-Zn10Fe10	0,067

O material de referência MgAl (HT) apresentou a maior acidez bem como maior basicidade nas análises de adsorção de CO₂, porém nos testes catalíticos resultou em 42% de conversão em biodiesel etílico contra 61% de conversão para o catalisador selecionado como o melhor dentre os investigados (HT-Zn10Fe10), sendo que este apresentou baixa acidez e baixa basicidade, este fato pode estar relacionado com a disposição dos sítios catalíticos ácidos e básicos, que mesmo estando em maior quantidade no material MgAl (HT), estão concentrados em menor área superficial específica (44 m² g⁻¹) e podem não estar em um arranjo que favorece a interação ácido-base com os reagentes, dificultando o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, e conseqüentemente diminuindo a conversão em biodiesel. Já o material HT-Zn10Fe10 apresenta área superficial maior (80 m² g⁻¹) e com prováveis sítios catalíticos ácidos e básicos dispostos de tal maneira que facilitem a interação com os reagentes.

5.1.3.3 Potencial zeta (ζ)

Os resultados do ζ dos materiais em mV estão na Tabela 22. Valores positivos de ζ revelam a existência em grande parte de cargas superficiais negativas na superfície da partícula, sugerindo a disponibilidade estérica do oxigênio (sítios básicos de Lewis).

Tabela 22. Valores em mV obtidos na análise de potencial zeta dos catalisadores.

Catalisadores	Potencial Zeta (mV)
MgAl (HT)	32,8 ± 0,6
HT-Zn10	32,8 ± 0,6
HT-Fe10	31,6 ± 0,5
HT-Zn10Fe10	31,1 ± 2

Os catalisadores calcinados apresentaram valores iguais de ζ dentro da margem de erro, demonstrando que a substituição de 10% de íons de magnésio por íons de zinco e/ou 10% de íons de alumínio por íons de ferro não alterou a carga superficial do material, indicando que

houve substituição dos íons de magnésio por íons de zinco e os íons de alumínio pelos íons de ferro durante a coprecipitação, resultando em um oxi-hidróxido misto que preservou a estrutura do material e suas características de superfície.

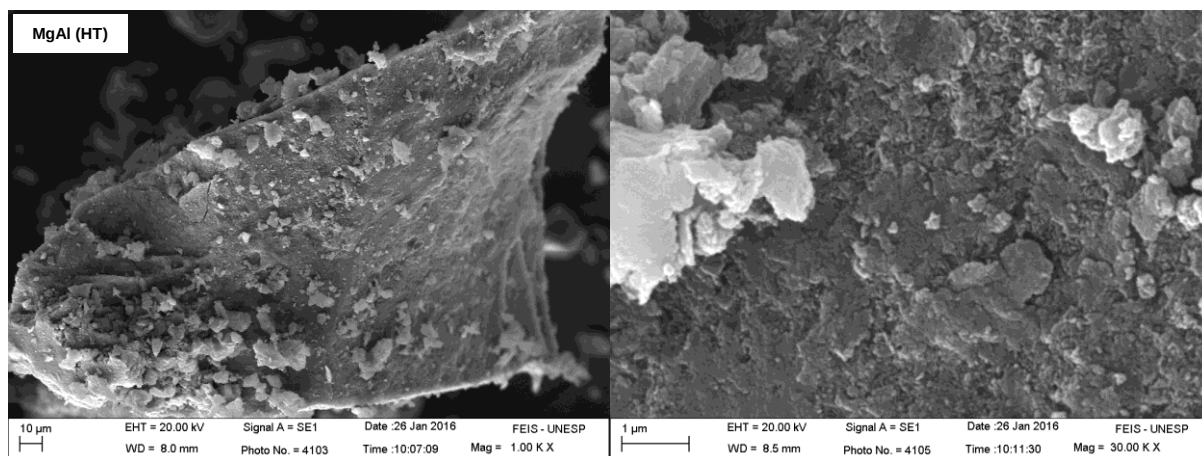
Uma suspensão com ζ acima de 30 mV é fisicamente estável, enquanto que abaixo de 20 mV possui estabilidade limitada e inferior a 5 mV as partículas sofrem expressiva agregação (ÁLVAREZ et al., 2014; MÜLLER; JACOBS, 2002). Portanto os catalisadores preparados foram classificados como estáveis quando em suspensão com tendência a não formar aglomerados de partículas, o que poderia reduzir o contato do catalisador com os reagentes durante a reação.

5.1.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

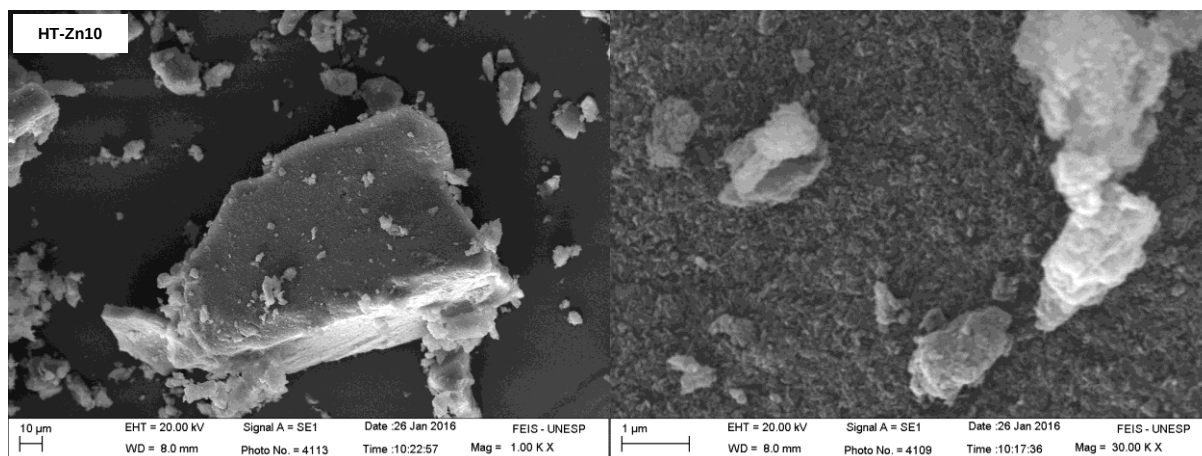
As características morfológicas dos materiais sintetizados (sem calcinação), tais como forma, tamanho e homogeneidade superficial foram verificados por SEM, a Figura 17 mostra as micrografias do material selecionado como o melhor catalisador e os outros três materiais de referência, todos com duas magnificações (1.000 e 30.000 vezes).

Figura 17. Micrografias obtidas por SEM para os materiais precursores dos catalisadores (não calcinados), sendo (A) MgAl (HT); (B) HT-Zn10; (C) HT-Fe10 e (D) HT-Zn10Fe10.

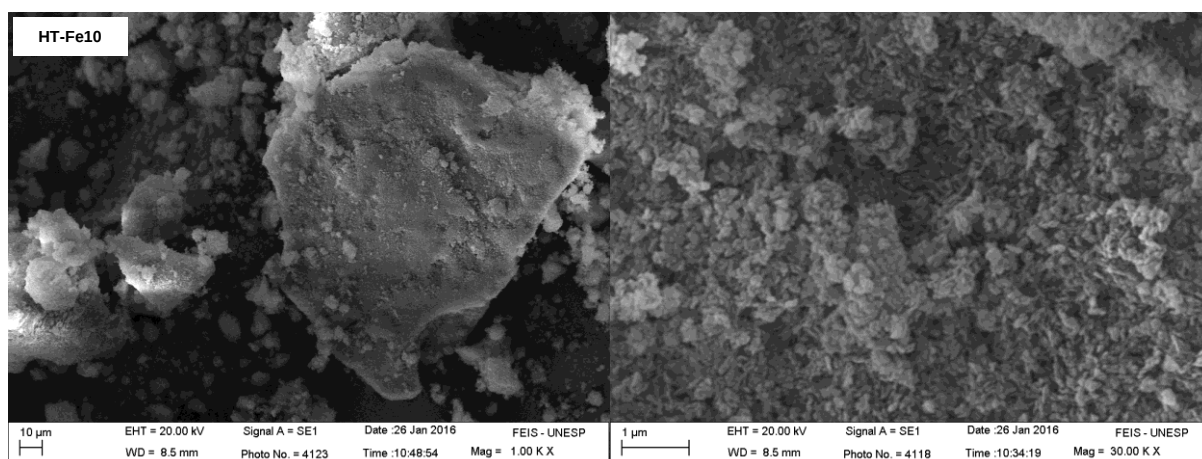
(A)



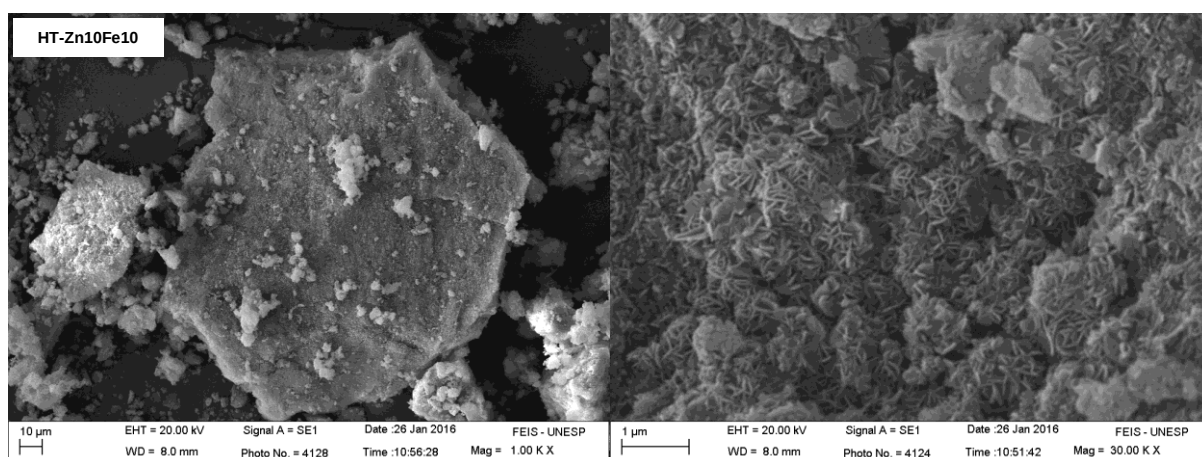
(B)



(C)



(D)



As micrografias dos materiais sintetizados (Figura 17) apresentaram aglomerados de partículas pouco porosas, de formas irregulares e com algumas dezenas de micrometros sobre

as quais estão depositados nanopartículas de formas variáveis, principalmente esféricas, placas e agulhas.

As partículas de compostos tipo HDLs possuem forma de plaquetas hexagonais (LIU et al., 2006) de modo que a aparência das partículas indica a formação das lamelas nos materiais como melhor observado na Figura 17 – A.

Na Figura 17 – D com magnificação de 30.000 vezes nota-se o crescimento de nanopartículas primárias em nanofolhas resultando em uma morfologia conhecida como “roseta”. WANG et al., (2012) apresentaram uma possível justificativa para este tipo de morfologia. Segundo os autores, em um meio de precipitação com pH 10, inicialmente ocorre a formação de nanopartículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que são imediatamente convertidas em hidrotalcitas, que devido à superfície primária de $\text{Mg}_3\text{-Al}_1\text{-CO}_3$ ser eletricamente neutra, ou seja, estar no meio cujo pH corresponde ao seu ponto isoelétrico, seu crescimento é relativamente lento e ocorre no sentido do plano 001 que possui a densidade de carga mais baixa na superfície e assim é estável sob as condições de síntese, desta forma, ocorre o crescimento das nanopartículas com morfologia em “roseta”. O tratamento hidrotérmico que o material foi submetido contribuiu para o crescimento das nanofolhas. Esta morfologia também foi observada na Figura 17 – B, porém de tamanhos menores e com menor nitidez.

Com a calcinação a 450°C o material HT-Zn10Fe10 produziu um óxido com maior área superficial ($80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) do que o material de referência MgAl (HT) com $44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o que sugere que a morfologia tipo “roseta” quando decomposta provoca aumento na área do material diferentemente do material MgAl (HT) que apresentou uma estrutura semelhante a escamas.

6. CONCLUSÃO

A catálise heterogênea na reação de transesterificação para produção de biodiesel apresenta muitos desafios que precisam ser superados para se tornar altamente competitiva com a catálise homogênea. Nas últimas décadas foram feitos significativos esforços nessa área de catálise e a cada ano o número de pesquisas e publicações vem aumentando, reflexo principalmente da necessidade do desenvolvimento da indústria de biocombustíveis que procuram rotas catalíticas mais econômicas e menos poluentes. Neste sentido, este trabalho buscou propor novos catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação. Com base nos resultados obtidos, os materiais sintetizados apresentaram propriedades comuns aos hidróxidos duplos lamelares. Os materiais tipo hidrotalcita substituídos parcialmente com íons de zinco e cobre apresentaram alta cristalinidade com destaque para os materiais com 10% de íons de zinco. O material coprecipitado com íons de bário apresentou formação de fase secundária, devido ao raio iônico superior ao limite estabelecido para a substituição dos íons de magnésio nas lamelas, assim não alcançando o objetivo de produzir um hidróxido misto de magnésio, alumínio e bário. Os materiais tipo piroaurita não apresentaram difratogramas nítidos, contudo também se observou formação de fase secundária naqueles com íons de bário adicionados. A série HT-Zn e HT-Cu apresentaram as médias de área superficial específica mais altas e maiores perdas de massa. Os materiais da série HT-Zn apresentaram bons rendimentos quando calcinados à 450°C e o HT-Zn10Fe10 obteve o melhor resultado, com 61% de conversão em biodiesel etílico contra 42% de conversão do catalisador de referência. Assim, a substituição parcial dos íons da hidrotalcita alterou suas propriedades catalíticas, tornando-a mais eficiente no processo catalítico e revelando ser um material promissor para trabalhos futuros.

7. ESTUDOS EXTRAS

7.1 Efeito do açúcar e do amido como bio-molde nos HDLs e seus óxidos provenientes

Introdução

Amido de milho e sacarose são recursos renováveis, econômicos e ambientalmente benignos que podem ser utilizados como bio-moldes na síntese de vários compostos (ZHOU et al., 2011), entre eles, compostos duplo lamelares tipo hidrotalcita. A interação entre os bio-moldes e os compostos lamelares podem provocar melhorias notáveis, principalmente em se tratando da morfologia e do tamanho das partículas do material sintetizado. Na literatura vêm sendo relatados a utilização de diversos materiais orgânicos como molde, como exemplo amido de arroz (RAMIMOGHADAM et al., 2013; LI et al., 2009), celulose bacteriana (PEROTTI et al., 2014), amido catiônico (PAL et al., 2005), proteína de ovo (SOMMER et al., 2011), sacarose e glicose (ZHU et al., 2015), vírus (FOWLER et al., 2001), quitosana (JANARDHANAN et al., 2008; NIDHIN et al., 2008), grãos de pólen (HALL et al., 2003), entre outros.

Objetivo

Este trabalho teve como principal objetivo estudar os efeitos dos bio-moldes de sacarose e amido de milho em compostos tipo hidrotalcita com substituição em 10% dos íons de Mg^{2+} por íons de Zn^{2+} e 10% dos íons de Al^{3+} por íons de Fe^{3+} e nos seus óxidos provenientes para aplicação na reação de transesterificação utilizando óleo de soja e etanol.

Material e Métodos

Os materiais foram sintetizados pelo método de coprecipitação (CREPALDI; VALIM, 1998). Solução de nitratos contendo 0,45 mols de Mg^{2+} com 10% de íons de Zn^{2+} e 0,15 mols de Al^{3+} com 10% de íons de Fe^{3+} (razão molar 3:1) foi adicionada em solução de carbonato de sódio ($0,075 \text{ mol L}^{-1}$) contendo 20 g de açúcar comercial a 60°C , sob agitação vigorosa ou 5 g de amido de milho comercial a 60°C que foi previamente aquecido por 10 minutos à 80°C (pré-gelificado), o que resultou em um precipitado.

A fim de analisar a influência da sacarose e do amido na formação dos HDLs bem como em suas propriedades catalíticas, o mesmo procedimento foi utilizado para síntese de

materiais na ausência desses bio-moldes. O material sintetizado foi calcinado à 450°C por 4 horas em ar para a remoção da matriz orgânica, do carbonato e do hidróxido.

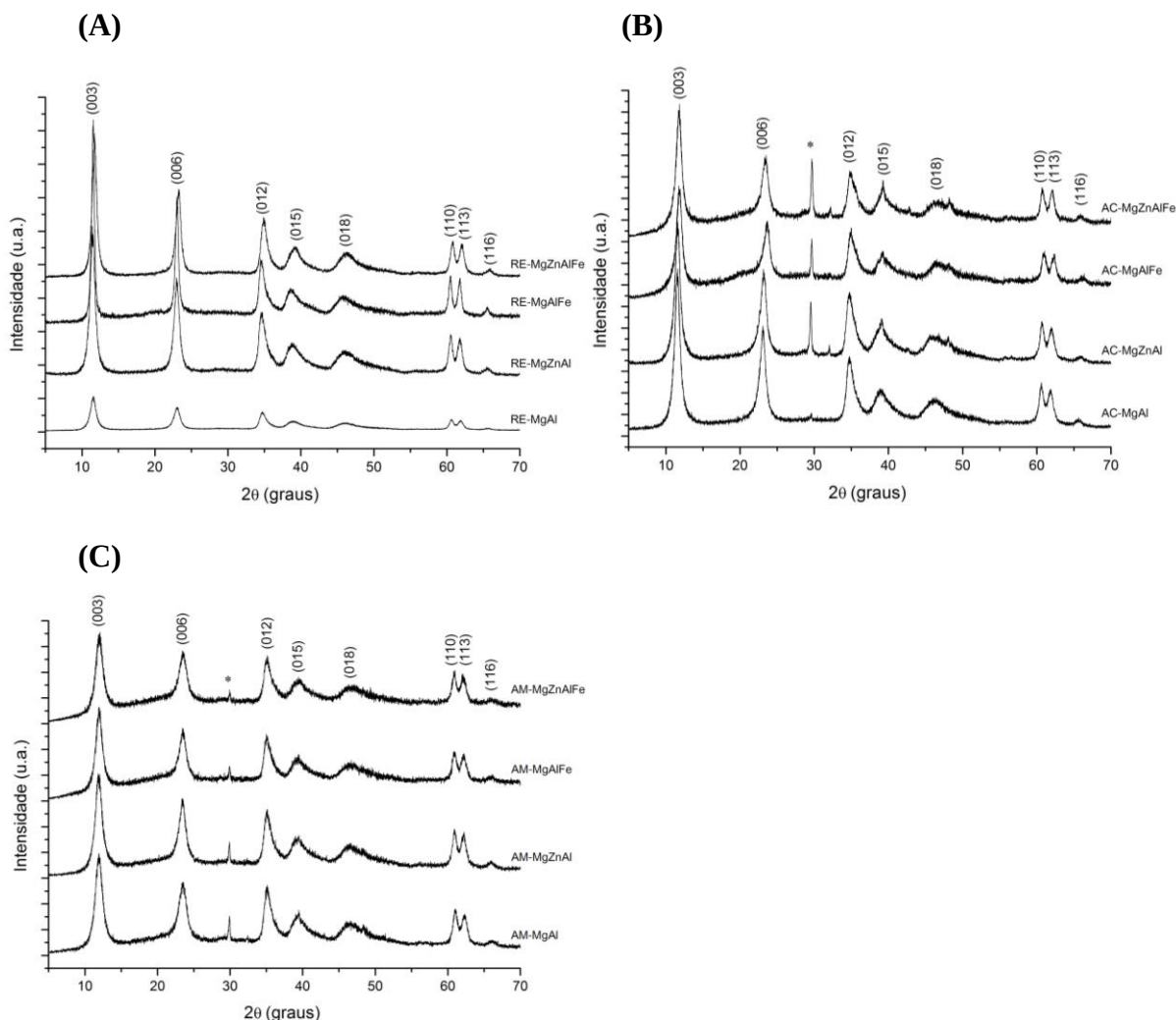
Os demais procedimentos de síntese, caracterização e testes catalíticos dos materiais produzidos não detalhados aqui foram mantidos idênticos ao descrito no trabalho principal.

Os materiais foram identificados com o prefixo “RE” para os materiais de referência sintetizados sem bio-moldes, “AC” para os materiais com açúcar comercial e “AM” para os materiais com amido de milho comercial.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os difratogramas obtidos para os materiais sintetizados não calcinados. Os difratogramas revelaram picos basais característicos de hidrotalcitas, indicando que não houve segregação de fases durante a coprecipitação. As linhas de difração que aparecem em angulação de 30° nos materiais com sacarose e amido, identificadas com um asterisco revelam a presença de nitrato de sódio. Os picos de difração do material com amido são menos intensos e estreitos, revelando menor cristalinidade desses materiais, provavelmente provocado pelo revestimento do amido sobre as partículas cristalinas, este revestimento também se confirma nas análises no infravermelho.

Figura 1. Difratogramas dos materiais não calcinados, sendo (A) material de referência; (B) material com sacarose e (C) material com amido.



Os resultados dos parâmetros de rede dos materiais sintetizados obtidos na análise de XRD estão na Tabela 1. Os materiais com sacarose e amido apresentaram aumento do parâmetro de rede a quando comparado com os materiais de referência, indicando que a utilização desses bio-moldes provocou aumento da célula unitária. O tamanho do cristalito (parâmetro de rede D) diminuiu nos materiais com sacarose e mais ainda nos materiais sintetizadas com amido, revelando que os bio-moldes foram capazes de limitar o crescimento dos cristais.

Nota-se que a adição de amido diminuiu mais significativamente os valores do parâmetro c , revelando maior influência do amido do que do açúcar nas camadas do material, isto indica que o açúcar pode não ter sido intercalado (SOMMER et al., 2011).

Tabela 1. Parâmetros de rede obtidos na análise de XRD dos materiais não calcinados.

Material	Parâmetros		
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>D</i> (Å)
RE-MgAl	2,996	22,92	102,5
RE-MgAlFe	2,999	22,91	181,3
RE-MgZnAl	3,002	22,91	159,7
RE-MgZnAlFe	3,057	22,87	145,7
AC-MgAl	3,059	22,83	76,87
AC-MgAlFe	3,041	22,39	103,9
AC-MgZnAl	3,051	22,71	102,7
AC-MgZnAlFe	3,051	22,51	103,9
AM-MgAl	3,036	22,09	86,33
AM-MgAlFe	3,040	22,01	96,00
AM-MgZnAl	3,044	22,04	94,50
AM-MgZnAlFe	3,042	21,97	90,40

A Tabela 2 apresenta as respectivas áreas superficiais específicas em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ dos materiais calcinados a 450°C e as perdas de massa nos eventos da TGA. Os materiais sintetizados com sacarose e amido apresentaram áreas superficiais inferiores aos materiais de referência. Em comparação com o 2º evento de TGA, os materiais com sacarose perderam quantidades de massa semelhantes ao material sem template e apresentaram áreas superficiais específicas pouco inferiores, indicando que a sacarose interferiu na formação e tamanho dos cristais (parâmetro de rede *D* – Tabela 1), porém muito provavelmente não foi intercalada na estrutura do mesmo sendo em sua maioria eliminada durante o processo de lavagem do material.

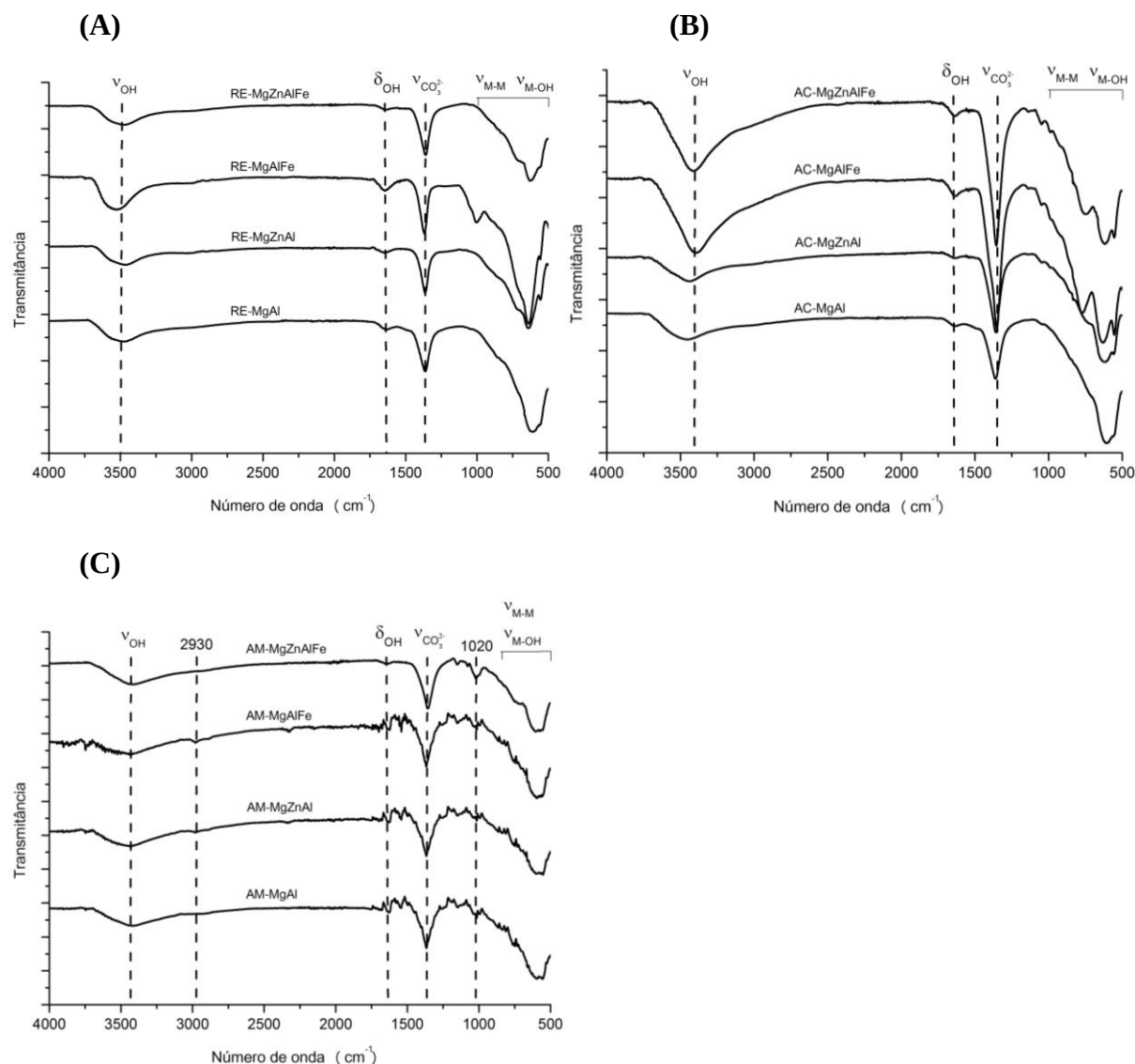
Tabela 2. Área superficial específica S_{BET} dos materiais calcinados e perdas de massa nos eventos da TGA.

Material	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Perdas de massa na TGA		
		1º evento (%)	2º evento (%)	Total (%)
RE-MgAl	$178 \pm 2,1$	11,9	23,4	35,3
RE-MgAlFe	$153 \pm 1,3$	12,2	21,8	34,0
RE-MgZnAl	$208 \pm 2,6$	14,3	24,8	39,1
RE-MgZnAlFe	$151 \pm 1,4$	11,1	21,6	32,7
AC-MgAl	$146 \pm 1,0$	12,8	24,6	37,4
AC-MgAlFe	$156 \pm 1,4$	14,0	29,2	43,2
AC-MgZnAl	$113 \pm 1,2$	13,6	28,0	41,6
AC-MgZnAlFe	$84,5 \pm 0,7$	11,5	28,3	39,8
AM-MgAl	$61,9 \pm 0,5$	11,2	33,9	45,1
AM-MgAlFe	$102 \pm 1,1$	12,8	31,6	44,4
AM-MgZnAl	$84,7 \pm 0,7$	10,7	33,7	44,4
AM-MgZnAlFe	$127 \pm 1,4$	12,8	30,8	43,6

Na faixa de temperatura de calcinação (de 100 à 550°C), o processo de decomposição térmica pode ser descrito em duas etapas consecutivas, de 100 até por volta de 250°C com média de perda de massa de 12% correspondente à remoção de moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície externa dos cristalitos (RAM REDDY et al., 2006) e de 250 à 550°C com uma média de perda de massa de com média de 28% atribuída a descarbonatação seguida da desidroxilação das camadas (LI et al., 2011; NAIME FILHO, 2009) e decomposição da matéria orgânica. Os materiais com amido apresentaram perda de massa no segundo evento superior aos demais, provavelmente devido a maior retenção do amido nestes materiais.

Os espectros vibracionais dos materiais sintetizados são mostrados na Figura 2.

Figura 2. Espectros no infravermelho dos materiais não calcinados, sendo (A) material de referência; (B) material com sacarose e (C) material com amido.



Os espectros apresentam bandas características de compostos tipo hidrotalcita já descritas anteriormente no trabalho principal. Destaca-se a forte e larga absorção entre 3.500 e 3.400 cm^{-1} devido ao estiramento assimétrico dos grupos hidroxilas (ν_{OH}) das lamelas e das moléculas de água interlamelares (DAS et al., 2006; HERRERO et al., 2007) nos compostos com sacarose, a intensidade dessa banda depende principalmente da quantidade de água interlamelar (SANTOS; CORRÊA, 2011), revelando que este bio-molde contribuiu para a retenção de água no interior das lamelas.

Na figura 2 – C as bandas a 1.020 cm^{-1} correspondem às vibrações de alongamento da ligação C-O do grupo C-O-C no anel de anidroglicose do amido e as bandas em 2.930 cm^{-1} ao estiramento C-H indicando que o amido foi revestido sobre a estrutura do material (PAL et al., 2005; MA et al., 2007).

A basicidade foi determinada de acordo com o método descrito por LIU et al., (2015). A Tabela 3 apresenta os valores obtidos da capacidade de adsorção de CO_2 convertido proporcionalmente em mmol de CO_2 por grama do material (calcinado à 450°C).

Tabela 3. Basicidade e acidez dos materiais calcinados.

Material	Basicidade (mmol $\text{CO}_2 \text{ g}^{-1}$)	Acidez (mmol butilamina g^{-1})
RE-MgAl	0,57	0,09
RE-MgAlFe	0,41	0,06
RE-MgZnAl	0,45	0,09
RE-MgZnAlFe	0,29	0,07
AC-MgAl	0,46	0,10
AC-MgAlFe	0,59	0,11
AC-MgZnAl	0,59	0,12
AC-MgZnAlFe	0,48	0,08
AM-MgAl	0,31	0,09
AM-MgAlFe	0,60	0,06
AM-MgZnAl	0,58	0,09
AM-MgZnAlFe	0,40	0,10

LIU et al., 2015 afirmam que o aumento da capacidade de adsorção de CO_2 está mais relacionado às características químicas do material do que da área superficial específica e o volume dos poros. De fato quando se compara as áreas superficiais específicas do material de referência ($173 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) com os materiais com açúcar ($125 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e amido ($94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e suas

capacidades de adsorção de CO₂, percebe-se que apesar dos materiais de referência ter média de área superficial superior, o número de sítios catalíticos básicos geralmente é menor.

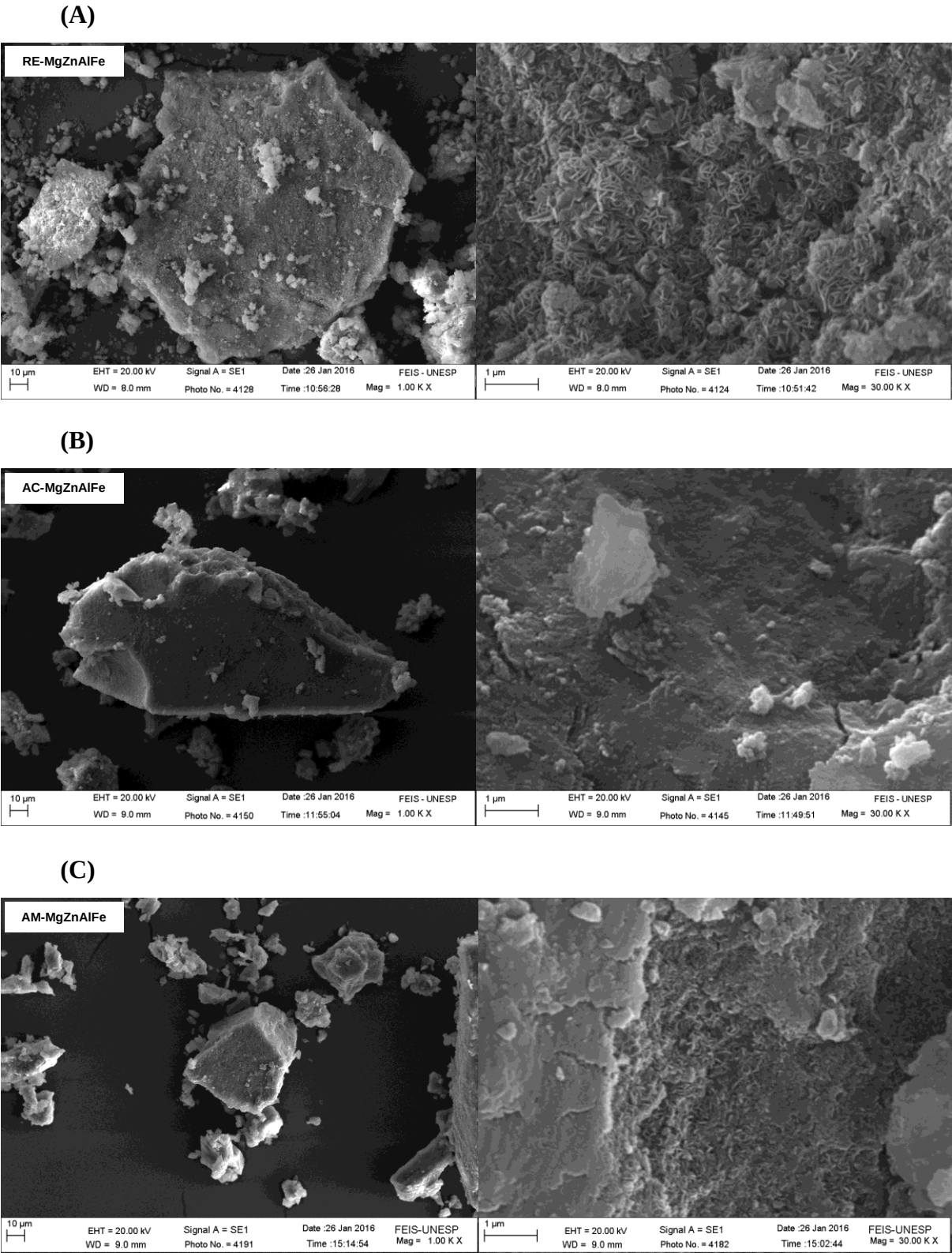
A acidez foi determinada de acordo com o método descrito por SONG et al., (1996) através da adsorção de butilamina, convertida proporcionalmente em mmol de butilamina por grama do material (calcinado à 450°C), e os resultados são apresentados na Tabela 3. Observa-se que não houve diferenças significativas nos valores de acidez nos materiais sintetizados, revelando que os bio-moldes não foram capazes de alterar a quantidade de sítios catalíticos ácidos na superfície do material.

As características morfológicas dos materiais sintetizados foram verificadas por SEM, a Figura 3 mostra as micrografias do material selecionado como o melhor catalisador (RE-MgZnAlFe) e o mesmo material sintetizado na presença do açúcar e do amido como bio-molde, todos com duas magnificações (1.000 e 30.000 vezes).

As micrografias dos materiais sintetizados não calcinados com e sem bio-moldes (Figura 3) apresentaram aglomerados de partículas pouco porosas, de formas irregulares e com algumas dezenas de micrometros sobre as quais estão depositados nanopartículas de formas variáveis, assim como descritos no trabalho principal.

Na Figura 3 – C com magnificação de 30.000 vezes nota-se o crescimento de nanofolhas com morfologia do tipo “roseta” igual o observado na Figura 3 – A com maior nitidez. O material sintetizado na presença de açúcar como bio-molde apresentou superfície mais plana e com camadas similares a escamas, este material quando calcinado obteve área superficial inferior ao material de referência e ao material com amido que revelaram superfícies altamente irregulares.

Figura 3. Micrografias obtidas por SEM para os materiais precursores dos catalisadores não calcinados, sendo (A) RE-MgZnAlFe; (B) AC-MgZnAlFe e (C) AM-MgZnAlFe.



Os rendimentos do biodiesel etílico produzido nas transesterificações foram determinados por GC-FID. A Tabela 4 trás as porcentagens de rendimentos de biodiesel produzido.

Tabela 4. Rendimentos do biodiesel, em porcentagem, referentes aos testes catalíticos.

Material	Rendimento (%)
RE-MgAl	42,3
RE-MgAlFe	17,3
RE-MgZnAl	21,5
RE-MgZnAlFe	61,3
AC-MgAl	28,0
AC-MgAlFe	50,3
AC-MgZnAl	51,4
AC-MgZnAlFe	49,7
AM-MgAl	73,0
AM-MgAlFe	63,6
AM-MgZnAl	59,2
AM-MgZnAlFe	85,4

Todos os materiais sintetizados utilizando amido como bio-molde houve aumento do rendimento da reação quando comparado aos materiais sem bio-molde, com média de conversão de 70%, superior aos materiais de referência (36%) e aos materiais sintetizados com sacarose como bio-molde (45%), o que revela que houve melhora significativa proporcionada pelo amido no material, sobretudo nas propriedades catalíticas, com destaque para o material AM-MgZnAlFe que obteve 85% de conversão em biodiesel etílico. O pior resultado ficou para o material RE-MgAlFe com 17% de conversão, para este mesmo material houve significativo aumento de conversão quando sintetizado na presença de sacarose (50%) e amido de milho (64%), o que revela que os bio-moldes foram capazes de melhorar a atividade catalítica do material.

Conclusão

Os materiais duplos lamelares tipo hidrotalcita foram sintetizados com sucesso pelo método de coprecipitação utilizando sacarose e amido de milho como bio-moldes. As análises de XRD revelaram picos de difração cristalinos e sem formação de fase secundária, característicos de compostos tipo hidrotalcita. O bio-molde de amido foi revestido sobre a estrutura do material revelando bandas características nas análises de FTIR, esse revestimento

provocou diminuição na área superficial e no tamanho dos cristalitos. As baixas perdas de massa no segundo evento da TGA dos materiais sintetizados com sacarose podem revelar que apenas uma pequena quantidade desse açúcar ficou retida na estrutura do material sintetizado. Não foram observadas mudanças significativas na acidez dos materiais sintetizados com os bio-moldes, porém houve aumento na basicidade. Nos testes catalíticos pela transesterificação de óleo de soja com álcool etílico, o material sintetizado com amido obteve melhora nos rendimentos quando comparado aos materiais com sacarose e aqueles de referência, sintetizados na ausência de um bio-molde.

7.2 Produção de biodiesel etílico utilizando cavitação por ultrassom

Introdução

O ultrassom atua na catálise química pelo processo conhecido como cavitação acústica: formação, crescimento e colapso de bolhas de vapor ou gases em um líquido (MARTINES et al., 2000). O ultrassom por si só não tem ação direta sobre ligações químicas, é a expansão e a compressão das bolhas que provoca fenômenos de alta energia (liberação de grande quantidade de calor e pressão) (UNNIKRISHNAN et al., 2003). Esses fenômenos são úteis para a produção de biodiesel, fornecendo a energia mecânica para a mistura e a energia de ativação necessária para iniciar e agilizar a reação de transesterificação (SINGH et al., 2007) logo, podendo reduzir o consumo de energia.

Na literatura encontra-se diversos trabalhos que utilizam o ultrassom como um recurso para agilizar a reação de transesterificação e aumentar o rendimento das reações. Podendo ser utilizado tanto em sinergia com reações por catálise homogênea básica com KOH (MAHAMUNI; ADEWUYI, 2009; LEE et al., 2011; HANH et al., 2008; THANH et al., 2010; SINGH et al., 2007) e NaOH (CANCELA et al., 2015; JI et al., 2006), catálise homogênea ácida utilizando H_2SO_4 (HANH et al., 2009) bem como em sinergia com catalisadores heterogêneos como CaO, SrO e BaO (MOOTABADI et al., 2010; SALAMATINIA, 2010), $Ti(Pr)_4Al(Pr)_3$ (YE et al., 2007) e Na/SiO₂ (KUMAR et al., 2010).

Objetivo

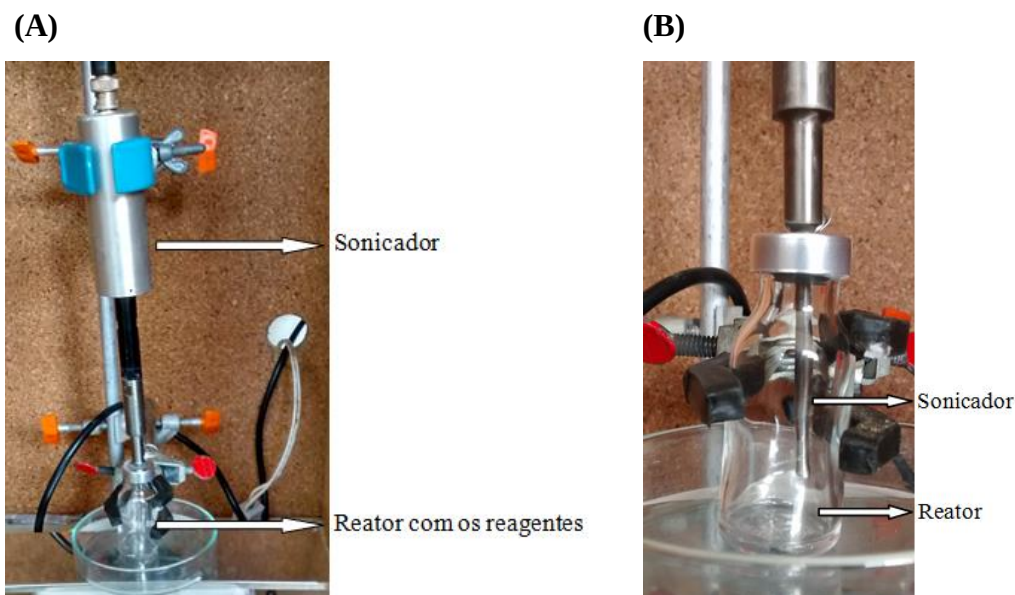
Este trabalho teve como principal objetivo testar o efeito catalítico nas reações de transesterificação do óleo de soja e etanol em sinergia com ultrassom dos óxidos provenientes dos hidróxidos duplos lamelares tipo hidrotalcita com substituição em 10% dos íons de Mg^{2+} por íons de Zn^{2+} e 10% dos íons de Al^{3+} por íons de Fe^{3+} sintetizados na presença de bio-moldes de sacarose e amido de milho.

Material e Métodos

A reação de transesterificação do óleo de soja comercial com álcool etílico anidro assistida por ultrassom foi conduzida em sistemas fechados (frascos de vidro com tampa de borracha e lacre de alumínio) com volume de 15 mL por 3 horas com razão molar etanol/óleo de 20:1 com 20% (m/m) de catalisador em relação ao óleo, sem aquecimento. O sonicador 50 Sonic Dismembrator - Fisher Scientific[®] foi introduzido através da tampa de borracha de

modo a ficar mergulhado na solução reagente, a tampa de borracha garantiu a vedação do sistema (Figura 1).

Figura 1. Sistema em que foram conduzidas as reações de transesterificação. (A) Vista geral do sonicador e do reator. (B) Detalhe da sonda ultrassônica no interior do reator.



O biodiesel produzido foi separado do catalisador por centrifugação, destilado a vácuo, transferido para um micro tubo tipo Eppendorf[®] e centrifugado por 10 minutos a 10.000 rpm antes da coleta para quantificação.

A quantificação do biodiesel produzido foi realizada por GC-FID nas mesmas condições descritas no trabalho principal.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 trás os rendimentos de biodiesel obtidos nos testes catalíticos realizados com aquecimento à 120°C por 12 horas e agitação constante em comparação com os rendimentos obtidos nos testes catalíticos utilizando apenas o ultrassom por 3 horas.

Tabela 1. Rendimentos do biodiesel em porcentagem referentes aos testes catalíticos, sendo “Convencional” os testes catalíticos com aquecimento à 120°C por 12 h e agitação constante e “Ultrassom” os testes catalíticos utilizando apenas o ultrassom por 3 h.

Material	Rendimento (%) Convencional	Rendimento (%) Ultrassom
RE-MgAl	42,3	11,3
RE-MgAlFe	17,3	11,0
RE-MgZnAl	21,5	11,0
RE-MgZnAlFe	61,3	11,4
AC-MgAl	28,0	11,4
AC-MgAlFe	50,3	12,3
AC-MgZnAl	51,4	12,4
AC-MgZnAlFe	49,7	11,6
AM-MgAl	73,0	12,5
AM-MgAlFe	63,6	11,7
AM-MgZnAl	59,2	11,4
AM-MgZnAlFe	85,4	11,2

As reações utilizando ultrassom em sinergia com os catalisadores heterogêneos não obtiveram os resultados esperados, ficando abaixo dos valores das reações conduzidas nas condições convencionais com temperatura e pressão.

Os materiais sintetizados na presença de açúcar e amido obtiveram médias de conversão superiores aos sintetizados sem bio-moldes. O melhor resultado alcançado ficou para o material tipo hidrotalcita sintetizado na presença de amido (AM-MgAl) com 12,5% em conversão de biodiesel etílico.

Conclusão

Os valores de conversão obtidos nas reações utilizando ultrassom foram inferiores ao convencional, porém pode-se concluir que a utilização do ultrassom em reações de transesterificação de óleo de soja e álcool etílico é promissora, pois se obteve valores de conversão de até 12% em 3 horas de sonicação sem a necessidade de temperatura e/ou pressão, o que representa redução de custos durante o processo de produção de biodiesel.

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados desta dissertação, novas possibilidades podem ser investigadas. Dentre elas, destacamos:

- ✓ Avaliação dos efeitos estruturais e catalíticos de compostos tipo hidrotalcita e piroaurita sintetizados com diferentes porcentagens de metais substituintes;
- ✓ Estudo e aplicação de novos materiais como bio-moldes na síntese de compostos duplos lamelares;
- ✓ Investigação dos efeitos catalíticos dos catalisadores heterogêneos sintetizados em reações de transesterificação etílica de óleo de soja em sinergia com micro-ondas;
- ✓ Avaliação da capacidade de reuso dos melhores catalisadores heterogêneos sintetizados.

9. REFERÊNCIAS

- ÁLVAREZ, D.; COLLAZO, A.; NÓVOA, X. R.; PÉREZ, C. The anticorrosive properties of sol-gel films doped with hydrotalcite nanoparticles applied on tinplate. **Electrochimica Acta**. v. 131, p. 137–147. 2014.
- ALVES, C. T.; OLIVEIRA, A.; CARNEIRO, S. A. V.; SILVA, A. G.; ANDRADE, H. M. C.; MELO, S. A. B. V.; TORRES, E. A. Transesterification of waste frying oil using a zinc aluminate catalyst. **Fuel Processing Technology**. v. 106, p. 102–107. 2013.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2014**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=71976>>. Acesso em 02 de janeiro de 2016.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The volume and area distributions in porous substances. **Journal of the American Chemical Society**. v. 73, p. 373–380. 1951.
- BERNARDO, J. R. M. **Catalisadores heterogêneos básicos para a produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. 2010.
- Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Organização BNDES e CGEE. 1ª ed. Rio de Janeiro. BNDES. 2008.
- BÎRJEGA, R.; PAVEL, O. D.; COSTENTIN, G.; CHE, M. ANGELESCU, E. Rare-earth elements modified hydrotalcites and corresponding mesoporous mixed oxides as basic solid catalysts. **Applied Catalysis A: General**. n. 288. p. 185-193. 2005.
- BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, p. 2839–2849. 2012.
- BRAGA, C. F. G. V.; BRAGA, L. V. **Desafios da energia no Brasil: panorama regulatório da produção e comercialização do biodiesel**. Cad. EBAPE.BR, v. 10, n. 3, p. 751–762. Rio de Janeiro. 2012.
- BRASIL. DOU - Diário Oficial da União de 13.10.1999. **Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999**. Aprova o regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/a2190900474588939242d63fbc4c6735/RDC_482_1999.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em 15 de fevereiro de 2016.
- BRASIL. DOU - Diário Oficial da União de 14.01.2005. **Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005**. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em 15 de fevereiro de 2016.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E. JR.; BURSEN, B. E. **Química: A Ciência Central**. 9ª Ed. São Paulo: Pearson, p. 516 e 521. 2005.

CANCELA, A.; MACEIRAS, R.; ALFONSÍN, V.; SÁNCHEZ, A. Transesterification of waste frying oil under ultrasonic irradiation. **European Journal of Sustainable Development**. v. 4, n. 2, p. 401-406. 2015.

CASTRO, B. C. S. **Otimização das condições da reação de transesterificação e caracterização dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe para obtenção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2009.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**. n. 11, p. 173-301. 1991.

CHAGAS, L. H.; FARIAS, S. B. P.; LEITÃO, A. A.; DINIZ, R.; CHIARO, S. S. X.; SPEZIALI, N. L.; ABREU, H. A.; MUSSEL, W. N. Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese. **Química Nova**, v. 35, n. 6, p. 1112-1117. 2012.

CHOUDHARY, V. R.; RANE, V. H. Oxidative coupling of methane over Sm-promoted MgO: Influence of composition and preparation conditions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. n. 70, p. 325-330. 1997.

CONSTANTINO, V. R. L.; PINNAVAIA, T. J. Basic properties of $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x$ layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide chloride and sulfate anions, **Inorganic Chemistry**. v. 34, p. 883-892. 1995.

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

CORMA, A.; HAMID, S. B. A; IBORRA, S; VELTY, A. Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. **Journal of Catalysis**. v. 234, p. 340-347. 2005.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**. v. 21(3). p. 300-311. 1998.

DAS, J.; DAS, D.; PARIDA, K. M. Preparation and characterization of Mg-Al hydrotalcite-like compounds containing cerium. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 301. P. 569-574. 2006.

DCAA/SPA/Mapa. Departamento da Cana-de-Açúcar e Agroenergia. Secretaria de Produção e Agroenergia. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Produção Brasileira de Etanol**. Disponível em: <<http://www.udop.com.br/index.php?item=safra>>. Acesso em 14 de fevereiro de 2016.

DEL ARCO, M.; GUTIÉRREZ, S.; MARTÍN, C.; RIVES, V.; ROCHA, J. Effect of the Mg:Al ratio on borate (or Silicate)/nitrate exchange in hydrotalcite. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 151, p. 272–280. 2000.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide. **Energy Conversion and Management**. 48 (3), 937-941. 2007.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and no-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 31, p. 466-487. 2005.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um motor-gerador**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Faculdade de Engenharia. Ilha Solteira. 2010.

DOMINGOS, A. K. **Produção de biodiesel via catálise heterogênea**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2010.

EUA. NBB. **National Biodiesel Board**. Disponível em: <<http://www.nbb.org/>>. Acesso em 15 de fevereiro de 2016.

FERREIRA, L. L. **Flexibilidade na utilização de diesel ou biodiesel, uma abordagem utilizando a teoria de opções reais**. Dissertação (Mestrado em Finanças e Economia Empresarial). Fundação Getúlio Vargas. Escola de Pós Graduação em Economia – EPGE. Rio de Janeiro – RJ. 2007.

FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L.; GOUVEIA, D. X.; SOUZA FILHO, A. G.; PAIVA, J. A. C.; MENDES FILHO, J. Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg–Fe-based hydrotalcite compounds. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 177, ed. 9, p. 3058–3069. 2004.

FOWLER, C.; SHENTON, W.; STUBBS, G.; MANN, S. Tobacco mosaic virus liquid crystals as templates for the interior design of silica mesophases and nanoparticles. **Advanced Materials**. v. 13, n. 16, p. 1266–1269. 2001.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. **Catalysis Communications**. n. 5 (12), p. 721-723. 2004.

GALADIMA, A.; MURAZA, O. Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: A critical review. **Energy**. v. 78 p. 72-83. 2014.

GAN, S.; NG, H. K.; OOI, C. H.; MOTALA, N. O.; ISMAIL, M. A. F. Ferric sulphate catalyzed esterification of free fatty acids in waste cooking oil. **Bioresource Technology**. v. 101, n.19, p. 7338-7343, 2010.

GOUVEIA, D. X. **Estudo de compostos lamelares contendo Fe usando espectroscopia Mössbauer de ⁵⁷Fe e técnicas complementares**. Tese (Doutorado em Física). Departamento de Física, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2006.

GRANADOS, M. L.; POVES, M. D. Z.; ALONSO, D. M.; MARISCAL, R.; GALISTEO, F. C.; MORENO-TOST, R.; SANTAMARIA, J.; FIERRO, J. L. G. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**. n. 73 (3-4), p. 317-326. 2007.

GUAN, G.; KUSAKABE, K.; YAMASAKI, S. Tri-potassium phosphate as a solid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. **Fuel Processing Technology**. n. 90, p. 520-524. 2009.

GUO, F.; FANG, Z. **Biodiesel: Feedstocks and Processing Technologies**. Cap. 16 - Biodiesel Production with Solid Catalysts. Dr. Margarita Stoytcheva (Ed.), 458 p. InTech. 2011.

HÁJEK, M.; KUTALEK, P.; SMOLAKOVA, L.; TROPPOVA, I.; CAPEK, L.; KUBICKA, D.; KOCIK, J.; THANH, D. N. Transesterification of rapeseed oil by Mg–Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio. **Chemical Engineering Journal**. n. 263. p. 160–167. 2015.

HALL S. R.; BOLGER, H.; MANN, S. Morphosynthesis of complex inorganic forms using pollen grain templates. **Chemical Communications**. v. 44, p. 2784–2785. 2003.

HANH, H. D.; DONG, N. T.; OKITSU, K.; NISHIMURA, R.; MAEDA, Y. Biodiesel production by esterification of oleic acid with short-chain alcohols under ultrasonic irradiation condition. **Renewable Energy**. v. 34, p. 780-783. 2009.

HANH, H. D.; THE DONG, N.; STARVARACHE, C.; OKITSU, K.; MAEDA, Y.; NISHIMURA, R. Methanolysis of triolein by low frequency ultrasonic irradiation. **Energy Conversion and Management**. v. 49, n. 2, p. 276–280. 2008.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**. v. 90, ed. 12, p. 1502–1514. 2009.

HERRERO, M.; BENITO, P.; LABAJOS, F. M.; RIVES, V. Stabilization of Co^{2+} in layered double hydroxides (LDHs) by microwave-assisted ageing. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 180 p. 873–884. 2007.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Agrícola Municipal**. Lavouras temporárias e permanentes. Várias tabelas. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/acervo/acervo2.asp?e=v&p=PA&z=t&o=10>>. Acesso em 15 de fevereiro de 2016.

IEA. International Energy Agency. **World Energy Outlook 2012**. Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/>>. Acesso em 15 de fevereiro de 2016.

Instituto Millenium. **O mercado brasileiro de biocombustíveis em 2012**. Disponível em: <<http://www.institutomillennium.org.br/artigos/pto-mercado-brasileiro-de-biocombustveis-em-2012/>>. Acesso em 15 de fevereiro de 2016.

JANARDHANAN, S. K.; RAMASAMY, I.; NAIR, B. U. Synthesis of iron oxide nanoparticles using chitosan and starch templates. **Transition Metal Chemistry**. v. 33, p. 127–131. 2008.

Jl, J.; WANG, J.; LI, Y.; YU, Y.; XU, Z. Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics**. v. 44, p. 411-414. 2006.

JIANG, W.; LU, H.; QI, T.; YAN, S.; LIANG, B. Preparation, application, and optimization of Zn/Al complex oxides for biodiesel production under sub-critical conditions. **Biotechnology Advances**, v.28, n. 5, p. 620-627, 2010.

JIMÉNEZ-MORALES, I.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Calcined zirconium sulfate supported on MCM-41 silica as acid catalyst for ethanolysis of sunflower oil. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 103, ed. 1–2, p. 91–98. 2011.

JITPUTTI, J.; KITTYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, n. 116 (1), p. 61-66. 2006.

KAUR, M.; ALI, A. An efficient and reusable Li/NiO heterogeneous catalyst for ethanolysis of waste cottonseed oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**. v. 117, p. 550–560. 2015.

KAUR, M.; ALI, A. Biodiesel production via ethanolysis of jatropha oil using molybdenum impregnated calcium oxide as solid catalyst. **RSC Advances**. v. 5, p. 13285-13295. 2015(b).

KAUR, M.; ALI, A. Ethanolysis of waste cottonseed oil over lithium impregnated calcium oxide: Kinetics and reusability studies. **Renewable Energy**. v. 63, p. 272-279. 2014(c).

KAUR, M.; ALI, A. One-pot transesterification and esterification of waste cooking oil via ethanolysis using Sr:Zr mixed oxide as solid catalyst. **RSC Advances**. v. 4, p. 43671–43681. 2014(d).

KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2008.

KUMAR, D.; KUMAR, G.; POONAM; SINGH, P. Ultrasonic-assisted transesterification of Jatropha curcus oil using solid catalyst, Na/SiO₂. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 17, n.5, p. 839–844. 2010.

KUSTROWSKI, P.; CHMIELARZ, L.; BOZEK, E.; SAWALHA, M.; ROESSNER, F.; Acidity and basicity of hydrotalcite derived mixed Mg–Al oxides studied by test reaction of MBOH conversion and temperature programmed desorption of NH₃ and CO₂. **Materials Research Bulletin**. v. 39, p. 263–281. 2004.

LAL, M.; HOWE, A. T. Studies of zinc-chromium hydroxy salts. I. Thermal decomposition of $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where $\text{X}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$, and NO_3^- . **Journal of Solid State Chemistry**. Ed. 39, p. 368-376. 1981.

LEE, A.F.; WILSON, K. Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. **Catalysis Today**. n. 242. p. 3–18. 2015.

LEE, S. B.; LEE, J. D.; HONG, K. Ultrasonic energy effect on vegetable oil based biodiesel synthetic process. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 17, n. 1, p. 138–143. 2011.

LI, E.; XU, Z. P.; RUDOLPH, V. MgCoAl-LDH derived heterogeneous catalysts for the ethanol transesterification of canola oil to biodiesel. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 88, p. 42-49. 2009.

LI, M.; PING, J.; RUIQIN, S.; YUAN, C.; QINHUA, X. Preparation of high specific surface area MgO by a gel-templating route. **Chinese Journal of Catalysis**. v. 30, n. 7, p. 631-636. 2009.

LI, Z.; SONG, Y.; WANG, J.; LIU, Q.; YANG, P.; ZHANG, M. Study of structural transformations and phases formation upon calcination of Zn–Ni–Al hydrotalcite nanosheets. **Bulletin of Materials Science**. v. 34, n. 2. p. 183–189. 2011.

LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. **Catalysis Communications**. n. 8 (7), p. 1107- 1111. 2007.

LIU, Z. S.; PENG, Y. H.; HUANG, C. Y.; HUNG, M. J. Application of thermogravimetry and differential scanning calorimetry for the evaluation of CO₂ adsorption on chemically modified adsorbents. **Thermochimica Acta**. n. 602. p. 8-14. 2015.

LIU, Z.; MA, R.; OSADA, M.; IYI, N.; EBINA, Y.; TAKADA, K.; SASAKI, T. Synthesis, anion exchange, and delamination of Co-Al layered double hydroxide: Assembly of the exfoliated nanosheet/polyanion composite films and magneto-optical studies. **Journal of the American Chemical Society**. v. 128, p. 4872-4880. 2006.

LOFRANO, R. C. Z. **Uma revisão sobre biodiesel**. Pensamento Plural: Revista Científica do UNIFAE, São João da Boa Vista, v. 2, n. 2, p. 86. 2008.

LOURINHO, G.; BRITO, P. Advanced biodiesel production technologies: novel developments. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**. v.14, p. 287–316. 2015.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**. v. 70, p. 1-15, 1999.

MA, X.; YU J.; HE, K.; WANG, N. The effects of different plasticizers on the properties of thermoplastic starch as solid polymer electrolytes. **Macromolecular Materials and Engineering**. v. 292, p. 503–510. 2007.

- MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y.G. Optimization of the synthesis of biodiesel via ultrasound-enhanced base-catalyzed transesterification of soybean oil using a multifrequency ultrasonic reactor. **Energy & Fuels**. v. 23, n. 5, p. 2757–2766. 2009.
- MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JÚNIOR, M. O efeito do ultrassom em reações químicas. **Química Nova**. v. 23, p. 251-256. 2000.
- MEHER, L. C.; KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K.; NAIK, S. N. Transesterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil by solid basic catalysts. **European Journal of Lipid Science and Technology**, n. 108 (5), p. 389-397. 2006.
- MENDONÇA; M. A.; BORGIO, L. A.; ARAÚJO, W. M. C.; NOVAES, M. R. C. G. **Avaliação das alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no Distrito Federal**. Com. Ciências Saúde. v. 19 (2); p. 115-122, 2008.
- Ministério de Minas e Energia - MME. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. **Boletim mensal de combustíveis renováveis**, ed. 87. Brasília. 2015.
- MOOTABADI, H.; SALAMATINIA, B.; BHATIA, S.; ABDULLAH, A. Z. Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts. **Fuel**. v. 89, n. 8, p. 1818–1825. 2010.
- MORGHARBEL, A. D. I.; FREITAS, R. J. S. **Influência do aquecimento nos meios de fritura sobre o grau de acidez e índice de iodo**. Brasil Alimentos. Paraná, n. 20, p. 35-37, 2003.
- MÜLLER, R. H.; JACOBS, C. Buparvaquone mucoadhesive nanosuspension: preparation, optimisation and long-term stability. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 237, ed. 1–2, p. 151–161. 2002.
- NAIME FILHO, J. F. **Adsorção de colato em hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio**: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio. Dissertação (Mestrado em Ciências). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto. 2009.
- NIDHIN, M.; RAMASAMY, I.; JANARDHANAN, S. K.; NAIR, B. U. Synthesis of iron oxide nanoparticles of narrow size distribution on polysaccharide templates. **Bulletin of Materials Science**. v. 31, n. 1, p. 93–96. 2008.
- PAL, S.; MAL, D.; SINGH, R. P. Cationic starch: An effective flocculating agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, p. 417–423. 2005.
- PARK, Y-M.; CHUNG, S-H.; EOM, H. J.; LEE, J-S.; LEE, K-Y. Tungsten oxide zirconia as solid superacid catalyst for esterification of waste acid oil (dark oil). **Bioresource Technology**, n. 101 (17), p. 6589-6593. 2010.
- PÉREZ-RAMÍREZ, J.; MUL, G.; MOULIJN, J. A. In situ Fourier transform infrared and laser Raman spectroscopic study of the thermal decomposition of Co-Al and Ni-Al hydrotalcites. **Vibrat Spectrosc**. n. 27. p. 75-88. 2001.

PEROTTI, G. F.; BARUD, H. S.; RIBEIRO, S. J. L.; CONSTANTINO, V. R. L. Bacterial cellulose as a template for preparation of hydrotalcite-like compounds. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 25, n. 9, p. 1647-1655. 2014.

RAM REDDY, M. K.; XU, Z. P.; LU, G. Q.; COSTA, J. C. D. Layered double hydroxides for CO₂ capture: Structure evolution and regeneration. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. n. 45, p. 7504-7509. 2006.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 2–15, 2013.

RAMIMOGHADAM, D.; HUSSEIN, M. Z. B.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Hydrothermal synthesis of zinc oxide nanoparticles using rice as soft biotemplate. **Chemistry Central Journal**. v. 7, n. 136, p. 1-10. 2013.

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

REICHLE, W. T.; KANG, S. Y.; EVERHARDT, D. S. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. **Journal of Catalysis**. v. 101, p. 352–359. 1986.

REIS, M. J. **Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou com macromoléculas intercaladas**. Tese (Doutorado em Ciências). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto. 2009.

RIVERA, J. A.; FETTER, G.; BOSCH, P. Microwave power effect on hydrotalcite synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**. n. 89, p. 306–314. 2006.

RIVES, V. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. **Materials Chemistry and Physics**. v. 75, p. 19–25. 2002.

ROMERO, R.; MARTÍNEZ S. L.; NATIVIDAD, R. Biodiesel production by using heterogeneous catalysts. In: MANZANERA, M. (Ed.). **Alternative Fuel**, InTech. p. 15. 2011.

ROY, A.; FORANO, C.; EL MALKI, K., BESSE, J. P. **Expanded Clays and Other Microporous Solids**. OCCELLI, M. L., ROBSON, H. E. Van Nostrand Reinhold: New York. Eds. 1992.

SALAMATINIA, B.; MOOTABADI, H.; BHATIA, S.; ABDULLAH, A. Z. Optimization of ultrasonic-assisted heterogeneous biodiesel production from palm oil: A response surface methodology approach. **Fuel Processing Technology**. v. 91, p. 441-448. 2010.

SAMPAIO, M. J. F. **Produção de Biodiesel por Catálise Heterogênea**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança. Bragança. 2008.

SANFILIPPO, D. Catalysis: Through cultural synergism to the target. **Catalysis Today**. v. 34, p. 261-267, 1997.

SANTOS, A. F. X. G. **Catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel: Metanólise do óleo de soja sobre hidrotalcites de magnésio e alumínio modificadas**. Dissertação (Mestrado). Universidade Técnica de Lisboa. 2007.

SANTOS, S. S.; CORRÊA, J. A. M. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO₃: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. **Cerâmica**. v. 57, p. 274-280. 2011.

SBRT. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. **Biodiesel**: Apresenta a diferença entre metanol e etanol para a produção de biodiesel. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br/>>. Acesso em 02 de fevereiro de 2016.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal Brazilian of Chemical Society**, v. 9, n. 3, p. 199-210. 1998.

SCHUTZ, A.; BILOEN, P. Interlamellar chemistry of hydrotalcites: I. Polymerization of silicate anions. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 68, ed. 2, p. 360–368. 1987.

SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; J. AQUINO, M. F. B.; FERNANDES JR, V. J.; ARAUJO, A. S. Acid properties of the hzsm-12 zeolite with different si/al ratio by thermo-programmed desorption. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 76, p. 783–791. 2004.

SINGH, A. K.; SANDUN, F.; HERNANDEZ, R. Base-catalyzed fast transesterification of soybean oil using ultrasonication. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 2, p. 1161-1164. 2007.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 200–216, 2010.

SOMMER, A. E.; FETTER, G.; BOSCH, P.; NOVELO, O. Protein template effect on hydrotalcite morphology. **Polymers for Advanced Technologies**. v. 22, p. 2638–2642. 2011.

SONG, C.; LAI, W. C.; SCHMITZ, A.; REDDY, K. M. Characterization of acidic properties of microporous and mesoporous zeolite catalysts using TGA and DSC. **American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry**. v. 41, p. 71-76. 1996.

TARIQ, M.; ALI, S.; KHALID, N. Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, ed. 8, p. 6303–6316. 2012.

THANH, L. T.; OKITSU, K.; SADANAGA, Y.; TAKENAKA, N.; MAEDA, Y.; BANDOW, H. Ultrasound assisted production of biodiesel fuel from vegetable oils in a small scale circulation process. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 639–645. 2010.

UNIÃO EUROPEIA. **Diretiva 28**, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de abril de 2009a.

UNIÃO EUROPEIA. EBB. European Biodiesel Board. **Directive 2003/30/EC**. Of the European Parliament and of the Council of 8 may 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport. Disponível em: <<http://www.ebb-eu.org/legislation.php>>. Acesso em 02 de janeiro de 2016.

UNIÃO EUROPEIA. EBB. **European Biodiesel Board**. Disponível em: <<http://www.ebb-eu.org/index.php>>. Acesso em 02 de janeiro de 2016.

UNIÃO EUROPEIA. **White paper**. Adapting to climate change: towards a European framework for action. Brussels: Commission of the European Communities, 2009b.

UNIÃO EUROPEIA. **White paper**. An energy policy for the European Union. Brussels: Commission of the European Communities. 1995.

UNNIKRISHNAN, R.P.; ENDALKACHEW S.; RAJENDER S.V. Ultrasound-Assisted Epoxidation of Olefins and α,β -Unsaturated Ketones over Hydrotalcites Using Hydrogen Peroxide. **Synthetic Communications**. v. 33, n. 12, p. 2017–2027. 2003.

URIOSTE, D.; CASTRO, M. B. A.; BIAGGIO, F. C.; CASTRO, H. F. Síntese de padrões cromatográficos e estabelecimento de método para dosagem da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel a partir do óleo de babaçu. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 407-412. 2008.

VALCHEVA-TRAYKOVA, M. L.; DAVIDOVA, N. P.; WEISS, A. H. Thermal decomposition of Mg, Al-hydrotalcite material. **Journal of Materials Science**. v. 28, ed. 8, p. 2157-2162, 1993.

VILLENEUVE, P.; MUDERHWA, J. M.; GRAILLE, J.; HAAS, M. J. Customizing lipases for biocatalysis: a survey of chemical, physical and molecular biological approaches. **Journal of Molecular Catalysis Enzymatic**. v. 9, p. 113-148. 2000.

WANG, L.; YANG, J. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. **Fuel**. n. 86 (3), p. 328-333. 2007.

WANG, Q.; TAY, H. H.; GUO, Z.; CHEN, L.; LIU, Y.; CHANG, J.; ZHONG, Z.; LUO, J.; BORGNA, A. Morphology and composition controllable synthesis of Mg–Al–CO₃ hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO₂ capture capacity. **Applied Clay Science**. v. 55, p. 18-25. 2012.

WEN, Z.; YU, X.; TU, S-T.; YAN, J.; DAHLQUIST, E. Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts. **Applied Energy**. n. 87 (3), p. 743-748. 2010.

WU, H.; ZHANG, J.; WEI, Q.; ZHENG, J. ZHANG, J. Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts. **Fuel Processing Technology**. v. 109, p. 13–18. 2013.

XIE, W. L.; YANG, Z. Q.; CHUN, H. Catalytic properties of lithium-doped ZnO catalysts used for biodiesel preparations. **Industrial & Engineering Chemical Research**. n. 46 (24), p. 7942- 7949. 2007.

XIE, W.; YANG, Z. Ba-ZnO catalysts for soybean oil transesterification. **Catalysis Letters**. n. 117 (3-4), p. 159-165. 2007.

XU, Z. P.; ZHANG, J.; ADEBAJO, M. O.; ZHANG, H.; ZHOU, C. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. **Applied Clay Science**. v. 53, n. 2, p. 139-150. 2011.

XU, Z.; FAN, J.; MA, S. Z. F.; YIN, D. On the Adsorption of Tetracycline by Calcined Magnesium-Aluminum Hydrotalcites. **Journal of Environmental Quality**. v. 38, p. 1302-1310. 2009.

YE, X.; FERNANDO, S.; WILSON, W.; SINGH, A. Application of amphiphilic catalysts, ultrasonication, and nanoemulsions for biodiesel production process. **Chemical Engineering & Technology**. v. 30, n. 11, p. 1481-1487. 2007.

ZHANG, F.; DU, N.; LI, H.; LIU, J.; HOU, W. Synthesis of Mg–Al–Fe–NO₃ layered double hydroxides via a mechano-hydrothermal route. **Solid State Sciences**. v. 32, p. 41–47. 2014.

ZHANG, H.; WEN, X.; WANG, Y. Synthesis and characterization of sulfate and dodecylbenzenesulfonate intercalated zinc–iron layered double hydroxides by one-step coprecipitation route. **Journal of Solid State Chemistry**. n. 180, p. 1636–1647. 2007.

ZHOU, H.; FAN, T.; ZHANG, D. Biotemplated materials for sustainable energy and environment: current status and challenges. **ChemSusChem**. v. 4, p. 1344–1387. 2011.

ZHU, L.; ZHANG, X.; ZHU, L.; LI, X.; MENG, L. Synthesis and characterization of mesoporous alumina, and adsorption performance for *n*-butane. **Research on Chemical Intermediates**. v. 41, p. 3637–3648. 2015.

Autorizo a reprodução xerográfica do presente Trabalho de Conclusão, na íntegra ou em partes, para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 24 de fevereiro de 2016.

Adônis Coelho

(autor)