



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

Daniela Correa de Oliveira Lisboa

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE CATÁLISE HETEROGÊNEA PARA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO: MÉTODO ANALÍTICO E
PARÂMETROS REACIONAIS.**

São José do Rio Preto

2019

Daniela Correa de Oliveira Lisboa

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE CATÁLISE HETEROGÊNEA PARA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO: MÉTODO ANALÍTICO E
PARÂMETROS REACIONAIS.**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos 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”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Boscolo

São José do Rio Preto

2019

L769o

Lisboa, Daniela Correa de Oliveira

Otimização do processo de catálise heterogênea para produção de biodiesel etílico: método analítico e parâmetros reacionais / Daniela Correa de Oliveira Lisboa. -- São José do Rio Preto, 2019

78 f. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientador: Mauricio Boscolo

1. Química. 2. Biocombustíveis. 3. Catálise heterogênea. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Daniela Correa de Oliveira Lisboa

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE CATÁLISE HETEROGÊNEA PARA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO: MÉTODO ANALÍTICO E
PARÂMETROS REACIONAIS.**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos 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”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

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

Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo
UNESP – Ilha Solteira/SP

Prof. Dr. João Cláudio Thoméo
UNESP – São José do Rio Preto/SP

São José do Rio Preto

31 de Maio de 2019

RESUMO

Este estudo teve como foco a otimização do processo de produção de biodiesel etílico por transesterificação entre etanol e óleo de soja e catalisado por óxidos mistos derivados de materiais tipo hidrotalcita (Ox-MgAl, Ox-Lu1%, Ox-Yb1%, Ox-Zn10%Fe10% e Ox-W2,5%). As condições reacionais que afetam o rendimento desta reação foram investigadas. A metodologia de superfície de resposta (MSR) baseada no Planejamento Composto Central de quatro fatores em cinco níveis foi empregada em duas etapas. No primeiro planejamento experimental as variáveis do processo foram temperatura de reação, tempo de reação, razão molar etanol/óleo e massa de catalisador, enquanto que o rendimento do biodiesel foi a variável resposta principal. No segundo planejamento experimental, as variáveis do processo foram o tempo de reação e razão molar etanol/óleo, sendo a massa de catalisador e a temperatura mantidas constantes. Foram obtidos cinco modelos codificados de segunda ordem que descrevem o rendimento do biodiesel em função do tempo e da razão molar etanol/óleo de soja e as condições ótimas de cada catalisador foram encontradas. Os experimentos foram realizados sob estas condições para confirmar a validade do modelo e o maior rendimento de biodiesel etílico obtido utilizando as variáveis otimizadas. O catalisador Ox-Yb1% proporcionou o maior rendimento (83,8%) depois de 15,5 horas com razão molar etanol/óleo de soja igual a 37/1. Os valores experimentais concordaram com os resultados previstos pela MSR e os modelos de otimização foram validados.

Palavras-chave: bioenergia, biodiesel etílico, hidrotalcitas, reação de transesterificação, superfície de resposta.

ABSTRACT

This study focused on the optimization of the biodiesel production process by transesterification between ethanol and soybean oil and catalyzed by mixed oxides derived from hydrotalcite type materials (MgAl, MgAlLu, MgAlYb, MgAlZnFe and MgAlW). The reaction conditions that affect the yield of this reaction were investigated. The response surface methodology (MSR) based on the Central Composite Planning of four factors at five levels was employed in two steps. In the first experimental design the process variables were reaction temperature, reaction time, ethanol / oil molar ratio and catalyst mass, while the biodiesel yield was the main response variable. In the second experimental design, the process variables were the reaction time and the ethanol / oil molar ratio, the catalyst mass and the temperature kept constant. Five second order coded models were obtained that describe the biodiesel yield as a function of time and the ethanol / soybean oil molar ratio and the optimum conditions of each catalyst were found. The experiments were carried out under these conditions to confirm the validity of the model and the highest yield of ethylic biodiesel obtained using the optimized variables. The MgAlYb catalyst gave the highest yield (83.8%) after 15.5 hours with molar ratio ethanol / soybean oil equal to 37/1. The experimental values agreed with the results predicted by the MSR and the optimization models were validated.

Keywords: bioenergy, ethyl biodiesel, hydrotalcites, transesterification reaction, response surface

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Reação de transesterificação de óleo vegetal.....	16
Figura 2- Mecanismo de reação catálise homogênea básica na reação de transesterificação ..	17
Figura 3- Mecanismo de reação catálise homogênea ácida na reação de transesterificação....	17
Figura 4- Mecanismo de reação catálise heterogênea na reação de transesterificação	18
Figura 5- Estrutura do hidróxido duplo lamelar	20
Figura 6- Termograma típico da decomposição de HDLs com indicação dos pontos referentes aos eventos térmicos e respectivas perdas de massa.	33
Figura 7 - Espectros no infravermelho das hidrotalcitas.	36
Figura 8- Difrátogramas das hidrotalcitas	37
Figura 9- Superfície de resposta para produção de biodiesel para o catalisador Ox-Lu1%.....	52
Figura 10- Relação entre temperatura de reação e rendimento de biodiesel com os catalisadores Ox-Lu1%, Ox-Yb1%, Ox-Zn10%Fe10% e Ox-W2,5%.....	53
Figura 11 - Superfície de resposta para conversão de biodiesel etílico em função do tempo de reação e da razão molar etanol/óleo com o catalisador Ox-MgAl.	64
Figura 12 – (a) Superfície de resposta para conversão de biodiesel etílico em função do tempo de reação e da razão molar etanol/óleo(a) Ox-Lu1%; (b) Ox-Yb1%; (c) Ox-Zn10%Fe10% e (d) Ox-W2,5%.	65
Figura 13 – Reuso dos catalisadores (1º procedimento).....	67
Figura 14 - Reuso dos catalisadores (2º procedimento)	68
Figura 15 - Difrátograma dos catalisadores: (a) Ox-Lu1%; (b) Ox-Yb1%;.....	68
Figura 16 - Espectros no infravermelho dos catalisadores: (a) Ox-Zn10%Fe10% e (b) Ox-W2,5%.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Intervalos e níveis dos fatores independentes de temperatura, tempo, massa de catalisador e razão molar etanol/óleo.	29
Tabela 2- Condições experimentais para a reação de transesterificação (1° planejamento)	30
Tabela 3 - Intervalos e níveis dos fatores independentes de tempo e razão molar etanol/óleo	31
Tabela 4– Condições experimentais para a reação de transesterificação (2° planejamento)....	32
Tabela 5- Comportamento termogravimétrico das hidrotalcitas	34
Tabela 6- Área superficial, basicidade e acidez dos óxidos mistos (Ox).	35
Tabela 7- Parâmetros de rede e tamanho do cristalito para as hidrotalcitas.....	38
Tabela 8- Rendimento de biodiesel com o catalisador Ox-MgAl (1° planejamento).....	39
Tabela 9- Rendimento de biodiesel com o catalisador Ox-Lu1% (1° planejamento)	41
Tabela 10- Rendimento de biodiesel com o catalisador Ox-Yb1% (1° planejamento).....	42
Tabela 11- Rendimento de biodiesel com o catalisador Ox-Zn10%Fe10% (1° planejamento)	44
Tabela 12- Rendimento de biodiesel com o catalisador Ox-W2,5% (1° planejamento)	45
Tabela 13– Análise de variância para a produção de biodiesel com o catalisador Ox-MgAl (1° planejamento)	46
Tabela 14- Análise de variância para a produção de biodiesel com o catalisador Ox-Lu1% (1° planejamento)	48
Tabela 15 – Análise de variância para a produção de biodiesel com o catalisador Ox-Yb1% (1° planejamento).....	49
Tabela 16- Análise de variância para a produção de biodiesel com o catalisador Ox-Zn10%Fe10% (1° planejamento).....	50
Tabela 17 – Análise de variância para a produção de biodiesel com o catalisador com Ox-W2,5% (1° planejamento).....	51
Tabela 18 - Rendimento de biodiesel com o catalisador Ox-MgAl (2° planejamento).....	54
Tabela 19 - Rendimento de biodiesel com o catalisador Ox-Lu1% (2° planejamento)	55
Tabela 20- Rendimento de biodiesel com o catalisador Ox-Yb1% (2° planejamento)	56
Tabela 21 - Rendimento de biodiesel com o catalisador Ox-Zn10%Fe10% (2° planejamento)	57
Tabela 22 - Rendimento de biodiesel com o catalisador Ox-W2,5% (2° planejamento)	58
Tabela 23 – Análise de variância para a produção de biodiesel com o catalisador Ox-MgAl (2° planejamento)	59

Tabela 24 – Análise de variância para a produção de biodiesel com o catalisador Ox-Lu1% (2° planejamento)	60
Tabela 25 – Análise de variância para a produção de biodiesel com o catalisador Ox-Yb1% (2° planejamento).....	61
Tabela 26 – Análise de variância para a produção de biodiesel com o catalisador Ox-Zn10%Fe10% (2° planejamento)	62
Tabela 27 – Análise de variância para a produção de biodiesel com o catalisador Ox-W2,5% (2° planejamento).....	63
Tabela 28 – Condições ótimas, rendimento previsto, rendimento experimental e intervalo de confiança.....	66

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Cálculo da massa de adsorção de CO ₂ (basicidade)	26
Equação 2 - Cálculo da massa de adsorção de butilamina (acidez).....	27
Equação 3 - Equação de Scherrer para determinar o tamanho do cristalito	28
Equação 4 (a) - Determinação da massa teórica esperada.....	28
Equação 4 (b) - Determinação da massa inicial de triacilglicerídeos.....	29
Equação 4(c) - Determinação do rendimento da síntese de biodiesel.....	29
Equação 5 - Equação polinomial de segunda ordem.....	31

LISTA DE ABREVIACOES

HDLs: Hidróxidos duplos lamelares

TGA: Análise Termogravimétrica

FTIR-ATR: Espectrofotometria no Infravermelho por Transformada de Fourier – Reflectância Total Atenuada

DRX: Difro de Raios X

ANOVA: Análise de Variância

GC FID: Cromatografia em Fase Gasosa com Detector por Ionizao de Chama

MSR: Metodologia de Superfície de Resposta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 Biocombustíveis.....	15
2.1.1 Técnica para produção de biodiesel – reação de transesterificação.....	15
2.2. Catálise homogênea.....	16
2.3. Catálise heterogênea.....	18
2.4 Hidróxidos duplos lamelares.....	19
2.5. Óxidos metálicos mistos.....	21
2.5.1 Óxidos metálicos mistos modificados com metais de transição e íons lantanídeos.....	22
2.6. Otimização de métodos utilizando Metodologia de Superfície de Resposta.....	22
3. OBJETIVOS.....	24
3.1 Objetivo geral.....	24
3.2 Objetivos específicos.....	24
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	25
4.1 Material.....	25
4.2. Síntese, caracterização dos materiais e produção de biodiesel.....	25
4.2.1 Preparação das hidrotalcitas por coprecipitação.....	25
4.2.2.3 Área Superficial Específica (método BET).....	27
4.2.2.4 Espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR-ATR).....	27
4.2.2.5 Difração de raios X (DRX).....	27
4.2.3 Caracterização do biodiesel produzido.....	28
4.2.3.1 Cromatografia em fase gasosa com detector por ionização de chama (GC-FID).....	28
4.2.4 Planejamento experimental utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta.....	29
4.2.5 Segundo planejamento experimental utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta.....	31

4.2.6 Produção do biodiesel etílico e reuso dos catalisadores	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1. Caracterização dos materiais sintetizados	33
5.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	33
5.1.2 Área Superficial Específica (método BET), basicidade e acidez dos óxidos mistos.....	34
5.1.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR).....	36
5.1.4 Difração de raios X (DRX).....	37
5.2. Produção de biodiesel etílico utilizando óxidos metálicos mistos.	38
5.2.1 Reação de transesterificação utilizando o catalisador Ox-MgAl.	39
5.2.2 Reação de transesterificação utilizando o catalisador Ox-Lu1%.	40
5.2.3 Reação de transesterificação utilizando o catalisador Ox-Yb1%.....	42
5.2.4 Reação de transesterificação utilizando o catalisador Ox-Zn10%Fe10%.....	43
5.2.5 Reação de transesterificação utilizando o catalisador Ox-W2,5%.....	45
5.3 Análise da Tabela de Análise de Variância (ANOVA)	46
5.4 Efeitos dos diferentes parâmetros na reação de biodiesel.....	52
5.5 Efeito da temperatura nas reações catalíticas	53
5.6 Reações de transesterificação do segundo planejamento experimental.....	54
5.6.1 Reação de transesterificação utilizando o catalisador Ox-MgAl.	54
5.6.2 Reação de transesterificação utilizando o catalisador Ox-Lu1%.	55
5.6.3 Reação de transesterificação utilizando o catalisador Ox-Yb1%.....	56
5.6.4 Reação de transesterificação utilizando o catalisador Ox-Zn10%Fe10%.....	57
5.6.5 Reação de transesterificação utilizando o catalisador Ox-W2,5%.....	58
5.7 Análise da Tabela de Análise de Variância (ANOVA)	59
5.8 Efeito dos diferentes parâmetros na reação de biodiesel	64
5.9 Otimização do processo	66
5.10 Reuso dos catalisadores	67
6. CONCLUSÃO.....	70

REFERÊNCIAS	71
-------------------	----

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de combustíveis renováveis e sustentáveis como os biocombustíveis, vem ao encontro com a alta demanda de energia e a crescente preocupação ambiental e de saúde (KWON et al.,2012). Um exemplo importante de biocombustível é o biodiesel, que é produzido através da reação de transesterificação.

Os catalisadores têm um papel significativo na produção de biodiesel e catalisadores homogêneos, heterogêneos e enzimáticos podem ser utilizados para produzi-lo. Industrialmente, o processo de reação de transesterificação é realizado na presença de catalisadores homogêneos. Entretanto, o uso de destes catalisadores exige etapas adicionais de purificação dos produtos de reação. Devido a este problema, catalisadores heterogêneos, como os óxidos metálicos mistos provenientes da calcinação de hidróxidos duplos lamelares (HDLs), são utilizados para simplificar o processo de recuperação, eliminando assim a etapa de lavagem do produto e evitando o problema de poluição da água. Além disso, os catalisadores heterogêneos podem ser regenerados (NIZAH et al.,2014).

O estudo da otimização é uma importante etapa para entender a relação entre as variáveis do processo e o rendimento do biodiesel etílico e através da metodologia de superfície de resposta (MSR) (LEUNG e GUO, 2006), que é uma combinação de técnicas estatísticas para planejamento de experimentos, desenvolvimento de modelos, definição de condições ótimas e avaliação dos vários fatores (GUPTA; AGARWAL; DALAI, 2016), é possível estabelecer esta relação, que foi o principal foco deste trabalho. Neste estudo, a síntese de biodiesel foi estudada utilizando cinco catalisadores heterogêneos (Ox-MgAl, Ox-Lu1%, Ox-Yb1%, Ox-Zn10%Fe10% e Ox-W2,5%). A metodologia de superfície de resposta e o planejamento composto central foram utilizados para examinar os efeitos de quatro variáveis do processo de transesterificação, quais sejam temperatura de reação, tempo de reação, razão molar álcool/óleo e massa de catalisador no rendimento do biodiesel. Os modelos de regressão foram analisados por meio de Análise de Variância (ANOVA) e otimizados para a detecção de faixas adequadas de fatores de processo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biocombustíveis

Atualmente, a busca por novas tecnologias para a produção de combustíveis ambientalmente menos impactantes está aumentando globalmente, dada a necessidade de substituir os combustíveis fósseis, visto que estes são fontes não renováveis de energia que geram poluentes e estão ligados ao aquecimento global, às mudanças climáticas e até mesmo a algumas doenças graves, como asma, doença pulmonar obstrutiva crônica e câncer de pulmão (ARANSIOLA et al., 2014).

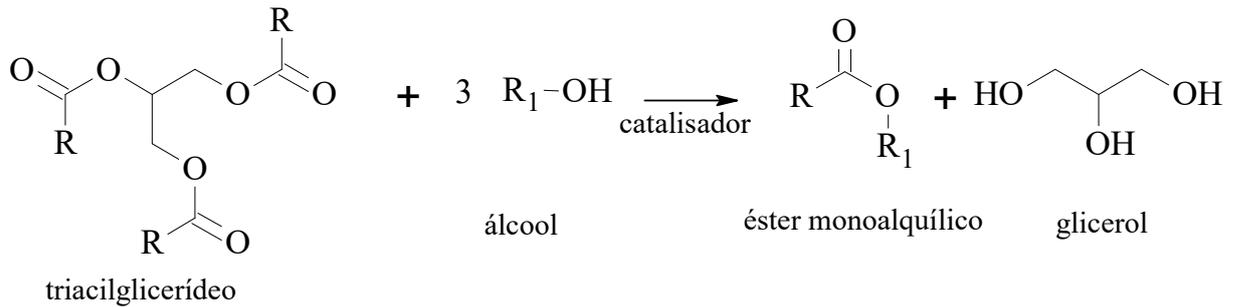
Diferentemente dos combustíveis fósseis, os biocombustíveis são sustentáveis e renováveis. Podem ser gasosos ou líquidos, como metano, etanol, metanol e biodiesel gerados a partir de biomassa (SAJJADI; RAMAN; ARANDIYAN, 2016).

O biodiesel surgiu como uma das opções para substituir totalmente os combustíveis fósseis, ou para ser adicionado ao diesel convencional em certas proporções para diminuir o impacto ambiental. É produzido a partir de fontes biológicas renováveis como óleos vegetais e gorduras, apresentando algumas vantagens em relação ao diesel de petróleo: sua produção é mais segura, renovável, não-tóxico e biodegradável, não contém enxofre e é um lubrificante melhor em relação aos óleos minerais (ARANSIOLA et al., 2014).

2.1.1 Técnica para produção de biodiesel – reação de transesterificação

O biodiesel é obtido pela reação de transesterificação, mediante a reação entre um triacilglicerídeo procedente de óleo vegetal ou gordura com um álcool de cadeia curta em excesso (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador (ácido ou básico), produzindo o éster de ácido graxo (biodiesel) e a glicerina conforme mostrado na Figura 1. (MITTELBAACH, 2004; KNOTHE et al., 2010; ARANSIOLA et al., 2014).

Figura 1- Reação de transesterificação de óleo vegetal



Fonte: Adaptado de SEMWAL et al., 2011

O álcool deve estar em excesso para deslocar o equilíbrio da reação na direção dos produtos para produzir mais ésteres. A reação ocorre na presença de um catalisador e a natureza do catalisador empregado durante a reação de transesterificação é crucial na conversão de triacilglicerídeos em biodiesel (ATADASHI et al., 2013). Os catalisadores mais empregados na reação de transesterificação são os homogêneos, heterogêneos (ARANSIOLA et al., 2010; FUKUDA et al., 2001; JAIN et al., 2010; KUMAR et al., 2007) e enzimáticos (WANG et al., 2011).

2.2. Catálise homogênea

A catálise homogênea envolve o uso de catalisadores na mesma fase dos reagentes e produtos da reação, sendo as principais classes os catalisadores básicos e ácidos. Na transesterificação, o catalisador deve promover o ataque nucleofílico do oxigênio do álcool empregado ao carbono da carbonila e conseqüentemente deslocando o glicerol. Isso pode ser feito pela formação de alcóxidos em meio alcalino (Figura 2), ou por se aumentar a carga positiva no carbono da carbonila em meio ácido para posterior ataque do oxigênio do álcool (Figura 3).

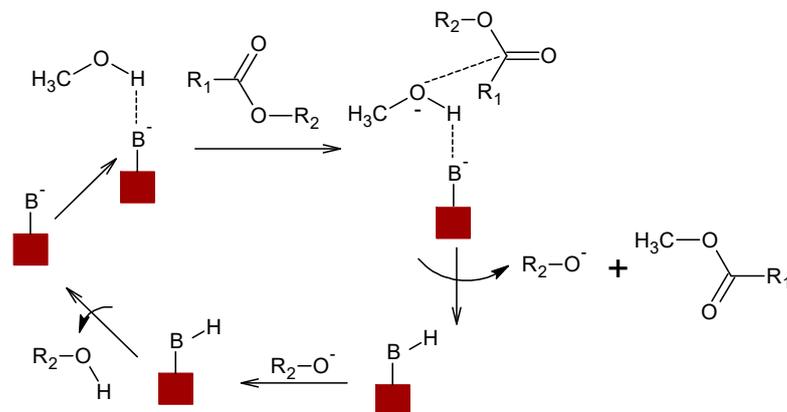
processo homogêneo apresenta alguns problemas tais como: o catalisador não é reutilizado, a água alcalina requer tratamento, os ácidos graxos livres e a água dos reagentes interferem na reação (FUKUDA et al., 2001).

2.3. Catálise heterogênea

Os catalisadores heterogêneos utilizados na produção de biodiesel não apresentam os problemas associados aos catalisadores homogêneos. Eles podem ser reciclados e reutilizados (ARANSIOLA et al., 2014).

Uma classe de catalisadores heterogêneos empregados na reação de produção do biodiesel são os óxidos mistos de espínélio de dois metais não nobres (HELWANI et al., 2009). Suas características ácidas e básicas são importantes para o uso na transesterificação de triacilglicerídeos (ENDALEW et al., 2011). O mecanismo de reação é representado na Figura 4.

Figura 4- Mecanismo de reação catálise heterogênea na reação de transesterificação



B representa o sítio básico de Lewis, R1 e R2 são radicais.

Fonte: Adaptado de CORDEIRO et al., 2011

Pode ser observada 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 reativo, com a consequente formação de um intermediário tetraédrico que vai dar origem a uma molécula de éster alquílico e um íon glicerato que remove um próton da superfície do catalisador para a formação de glicerol, regenerando assim o sítio básico do catalisador sólido (CORDEIRO et al., 2011).

A atividade dos catalisadores heterogêneos básicos é atribuída a presença de metais alcalinos e alcalinos terrosos como Ca, Na, Mg e K e apresentam algumas desvantagens em relação aos catalisadores heterogêneos ácidos, como formação de sabão; lixiviação de sítios catalíticos ativos no meio reacional e a alta sensibilidade à umidade (ISLAM et al., 2012). (TAUFIQ-YAP et al., 2014; LIU et al., 2015; HWA et al., 2015).

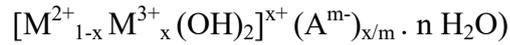
Os catalisadores heterogêneos ácidos são sólidos contendo sítios ácidos de Lewis (como os óxidos sulfatos mistos) e/ou de Brønsted (tais como materiais contendo ácido sulfônico) (CHOUHAN et al., 2011). As vantagens apresentadas por esses catalisadores são: reações simultâneas de esterificação e transesterificação (YAN et al., 2009); seletividade, reciclagem e regeneração dos catalisadores (GUO et al., 2012). Por fim, a sua superfície hidrofóbica impede que os subprodutos polares (água e glicerol) desativem os sítios ativos do catalisador (MANSIR et al., 2017).

Catalisadores heterogêneos ácidos são classificados de acordo com a sua acidez, força, número de sítios ácidos e morfologia de suporte (tamanho do poro e área superficial) (MANSIR et al., 2017). Como exemplos de catalisadores ácidos tem-se: zeólitas (VAN BEKKUM et al., 2001; SHELDON et al., 2008; CORMA, 2003), hetero-poliácidos e óxidos mistos que são provenientes do processo de calcinação dos hidróxidos duplos lamelares (SHARMA, 1995; CHAKRABARTI et al., 1995).

2.4 Hidróxidos duplos lamelares

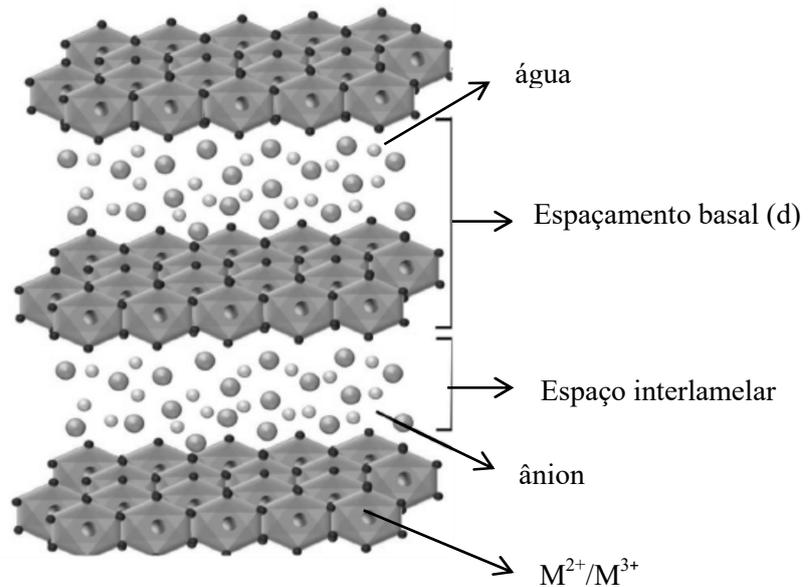
Os hidróxidos duplos lamelares, ou compostos do tipo hidrotalcita, são um grupo de minerais argilosos, também conhecidos como argilas aniônicas (RIVES, 2001; DUAN et al., 2006).

A estrutura e as propriedades dos hidróxidos duplos lamelares foram demonstradas por Allman (1968) e Taylor (1969) através da difração de raios-X em pó. Consistem em lamelas onde os íons Mg^{2+} e Al^{3+} possuem geometria octaédricas do tipo brucita ($Mg(OH)_2$) carregadas positivamente alternado com intercadas que contêm ânions carbonatos no mineral natural ou outros ânions permutáveis no sólido sintético, juntamente com moléculas de água. Os cátions metálicos são acomodados nos centros do octaédrico e cada cátion contém seis íons hidroxila (OH), sendo, portanto hexacoordenados, que são direcionados para os vértices e formam lamelas infinitas, como é representado na Figura 5. A fórmula geral é dada por:



Onde, o M^{2+} equivale a cátions metálicos divalentes tais como Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ; M^{3+} cátions metálicos trivalentes (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+}); A^{m-} o ânion intercalado; m: a carga do ânion e x: indica a razão molar de $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$.

Figura 5- Estrutura do hidróxido duplo lamelar



Fonte: Adaptado de MISHRA et al., 2018

As moléculas de água encontram-se entre as camadas de hidroxilas durante o processo de síntese (KUTLU et al., 2013; GU et al., 2015). Modificações composicionais podem ser realizadas introduzindo novos cátions e ou ânions (BIRGUL et al., 2012). Todos os íons metálicos bivalentes que variam entre Mg^{2+} e Zn^{2+} com raio iônico na faixa de 0,65-0,80 Å e todos os íons trivalentes de metais de transição com raio iônico na faixa de 0,62-0,69 Å (com exceção do Al^{3+} : 0,50 Å) podem entrar nas camadas de hidroxila do hidróxido duplo lamelar (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018). A adição de cátions com valores de raios iônicos superiores ao mencionado, podem alterar a estrutura da hidrotalcita, modificando a simetria do metal de D_{3d} para C_{3v} (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018).

Com respeito aos ânions, a relação tamanho/carga é importante, isto é, um ânion de grande tamanho com baixa carga é incapaz de equilibra-se homogeneamente entre as camadas carregadas positivamente (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018). As espécies que podem ser intercaladas são:

- Ânions inorgânicos: fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, etc.
- Ânions orgânicos: carboxilatos, fosfatos, etc.
- Complexos aniônicos: ferrocianeto, tetracloropaladato, etc.

Diversos métodos de síntese têm sido estudados na produção de HDLs, entre os quais estão: síntese hidrotérmica (MIYATA, 1980); síntese por troca iônica (EVANS e SLADE, 2006; FORANO et al., 2013; BARAHUIE et al., 2015); de reidratação (KOWALIK et al., 2013) e a de co-precipitação (CREPALDI et al., 2000).

Neste trabalho a rota sintética utilizada foi a de co-precipitação, que é a precipitação simultânea de $M^{II}(OH)_2$ e $M^{III}(OH)_3$ a partir da solução supersaturada (THEISS; AYOKO; FROST, 2016).

As modificações na composição e morfologia das HDLs por variações físico-químicas, além da distribuição uniforme de diferentes cátions de metal na camada de brucita, os grupos hidroxilas presentes na superfície, à alta estabilidade química e térmica, a alta biocompatibilidade, proporcionam a estes compostos propriedades que permitem sua utilização em diferentes setores industriais, como adsorventes e permutadores aniônicos, aplicações médicas que variam de antiácidos simples a mecanismos direcionados de administração de medicamentos (CHOI, 2007), aditivos em polímeros (EVANS, 2006), aditivos antidesgaste em lubrificantes como óleo de motor (ZHAO, 2012), retardadores de chama (WANG, 2013), a formação de materiais nano-compósitos interessantes (HU, 2015), bem como catalisadores e precursores de catalisadores mistos de óxido de metal (SERRANO-LOTI, 2016), entre outras.

2.5. Óxidos metálicos mistos

Uma vez obtida a HDLs, é possível por meio da calcinação à obtenção de óxidos metálicos mistos mediante a desidratação, desidroxilação e descarbonatação dos precursores (KIM et al., 2016; YANG et al., 2002; MOKHTAR et al., 2010).

Durante a calcinação das HDLs, ocorre a mudança de estrutura de $Al(OH)_6$ octaédrico para AlO_4 na forma tetraédrica formando uma estrutura estratificada que resulta em uma aumento da área superficial específica (KIM et al., 2018). Com a calcinação são gerados três sítios básicos catalíticos nos componentes Mg-Al: O^{2-} (forte basicidade), O^- espécies próximas ao grupo hidroxila (força média), e grupos OH (fraco) (CANTRELL et al., 2005; CHEBOUT et al., 2010; FRAILE et al., 2009). Devido a essas duas propriedades citadas, os

óxidos metálicos mistos são utilizados em uma variedade de reações como condensação aldólica (TICHIT et al., 2003), adição de Michael (PRESCOTT et al., 2005) e de transesterificação (ANTUNES et al., 2008).

2.5.1 Óxidos metálicos mistos modificados com metais de transição e íons lantanídeos

Um grande número de metais foi estudado como dopantes para substituir parcialmente os íons Mg^{2+} e Al^{3+} em hidrotalcitas mudando os sítios básicos e ácidos dos seus sítios catalíticos (BIRGUL et al., 2012; ABDULLAH et al., 2017; MISHRA et al., 2018).

A modificação de hidrotalcitas com metais da série de transição 3d (Mn, Fe, Co e Cr) e com íons lantanídeos como La, Ce, Lu e Yb aumentam a área superficial, a basicidade e reduzem o tamanho das partículas (BASKAR et al., 2017). No estudo de COELHO et al. (2017) o rendimento de biodiesel etílico utilizando o catalisador Ox-Zn10%Fe10% atingiu 85% e na etapa de reciclagem deste catalisador ocorreu uma queda de 13% no rendimento em relação ao primeiro ciclo e de 5% comparado ao ciclo anterior. No estudo de DE SOUZA ROSSI et al. (2019) utilizando os catalisadores Ox-Yb1% e Ox-Lu1%, os rendimentos obtidos foram de 91,0% e 84,0% respectivamente, e na etapa de reuso ocorreu redução de 47%.

2.6. Otimização de métodos utilizando Metodologia de Superfície de Resposta

Durante o desenvolvimento dos trabalhos com catálise heterogênea realizados no grupo de pesquisa, observaram-se muitas vezes incongruências entre resultados os quais foram de difícil correlação. Diferentes variáveis foram empregadas como composições dos catalisadores, tempos de reação, proporção entre os reagentes, temperatura entre outros. Uma forma de melhorar o entendimento dos diferentes fatores de reação de produção de ésteres alquílicos com esses diferentes catalisadores é por meio de um planejamento estatístico para os quatro melhores materiais sintetizados por diferentes pesquisadores do grupo (COELHO et al 2017; DE SOUZA ROSSI et al., 2019).

O termo otimização tem sido utilizado como um meio de se descobrir as melhores condições que devem ser aplicadas para produzir uma melhor resposta (ARAÚJO et al., 1996) de um sistema. Uma das técnicas mais relevantes para este fim é a Metodologia de Superfície de Resposta, desenvolvida por Box e colaboradores nos anos 1950 (GILMOUR, 2006;

BRUNS et al., 2006). A metodologia de superfície de resposta consiste de um grupo de técnicas matemáticas e estatísticas baseadas no desenvolvimento de modelos matemáticos que permitem estabelecer a relevância e a significância estatística dos efeitos dos fatores estudados, bem como avaliar os efeitos de interação entre os mesmos (NOVAES et al., 2017).

Para se aplicar a Metodologia de Superfície de Resposta é necessário seguir algumas etapas:

- Selecionar as variáveis independentes de efeitos importantes no sistema e delimitar a região experimental;
- Escolher o delineamento experimental e realizar os experimentos de acordo com a matriz experimental selecionada;
- Tratar os dados matemáticos e estatísticos através do ajuste de uma função polinomial;
- Avaliar a adequação do modelo;
- Verificar a necessidade e a possibilidade de alterar a região experimental anteriormente escolhida e;
- Obter os valores ótimos para cada variável estudada.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar a relação entre as variáveis temperatura de reação, tempo, massa de catalisador e razão molar etanol/óleo de soja com o rendimento da reação de transesterificação para produção de biodiesel etílico.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar pelo método de co-precipitação os materiais tipo hidrotalcitas substituídos parcialmente em diferentes proporções com os íons Zn^{2+} , Fe^{3+} , Lu^{3+} , Yb^{3+} e W e caracterizá-los.
- Investigar a influência da temperatura de reação, tempo, massa de catalisador e razão molar etanol/óleo de soja no rendimento na produção de biodiesel etílico, através do planejamento experimental.
- Determinar as condições ótimas para alcançar máximo rendimento de biodiesel etílico e estabelecer um modelo matemático que correlacione às respostas obtidas com as variáveis significativas do processo.
- Validar experimentalmente a condição ótima prevista pelo modelo matemático obtido.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

Para a síntese das hidrotalcitas foram empregados os sais de nitratos de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e hidróxido de sódio (NaOH) da empresa Synth[®] sendo todos de grau analítico. Os sais de nitrato de lutécio ($\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), cloreto de itérbio ($\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), hexacarbonil de tungstênio ($\text{W}(\text{CO})_6$), ésteres linoleato de etila, linolenato de etila, oleato de etila e palmitato de etila e o padrão interno heptadecanoato de metila com pureza de 99% foram obtidos da empresa Sigma-Aldrich[®]. Óleo de soja utilizado nas reações foi de padrão alimentício.

4.2. Síntese, caracterização dos materiais e produção de biodiesel.

4.2.1 Preparação das hidrotalcitas por coprecipitação

As hidrotalcitas com razão molar $3\text{M}^{2+}/1\text{M}^{3+}$ foram sintetizadas pelo método de coprecipitação (CONTEROSITO et al., 2018). As soluções de nitrato de magnésio ($0,45 \text{ mol.L}^{-1}$) e de nitrato de alumínio ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) foram adicionadas a uma solução de carbonato de sódio ($0,075 \text{ mol.L}^{-1}$) a 60°C sob agitação constante. O pH da solução resultante foi mantido em 10 com a adição de hidróxido de sódio (4 mol.L^{-1}). Ao término da reação, o sistema foi mantido a 60°C por um dia, posteriormente, filtrado a vácuo e lavado com água destilada até atingir pH neutro e seco a 100°C por vinte e quatro horas, seguido de calcinação a 450°C para obtenção dos óxidos mistos.

As sínteses das hidrotalcitas com substituição dos íons Mg^{2+} e Al^{3+} foram realizadas da mesma maneira, sendo que os metais substituintes Zn^{2+} , Fe^{3+} , Lu^{3+} , Yb^{3+} e W foram adicionados em 10% para zinco e ferro (HT- Zn10%Fe10%) (COELHO et al., 2017), 1% para lutécio e itérbio (HT-Lu1%, HT-Yb1%) (DE SOUZA ROSSI et al., 2019) e 2,5% para tungstênio (HT-W2,5%) (PASSERINE, B. F. G., 2017).

4.2.2 Caracterização dos materiais sintetizados

4.2.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A TGA foi realizada em uma termo-balança TGA-4000 (PerkinElmer®). Aproximadamente 10 mg de hidrotalcita foi aquecida de 90 a 500°C, com taxa de aquecimento de 15°C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio (20 mL.min⁻¹).

4.2.2.2 Basicidade e Acidez dos óxidos catalisadores

A basicidade e a acidez dos óxidos foram determinadas utilizando a mesma balança termogravimétrica da análise da Seção 4.2.2.1. Aproximadamente 10 mg de amostra, previamente calcinada, foi tratada termicamente à 450°C com N₂ (20 mL.min⁻¹) para remoção de água e carbonato adsorvidos do meio atmosférico. Em seguida, o material foi refrigerado até 50°C à 40°C/min., que foi mantida por 5 minutos, em atmosfera de CO₂ com pureza de 99,9% em um fluxo de 20 mL.min⁻¹. Manteve-se isoterma de 5 minutos até o equilíbrio de adsorção. O aumento de massa registrado é referente à adsorção de CO₂ sobre a superfície do material e seu valor foi calculado em mmol de CO₂ por grama de catalisador (Equação 1) (LIU et al., 2015).

A acidez do óxido foi quantificada de modo semelhante ao descrito para a determinação da basicidade, porém determinada por adsorção de butilamina. A mesma quantidade de amostra foi previamente tratada termicamente a 450 °C com N₂, seguida de refrigeração até 50 °C para adsorção de butilamina (30 mL.min⁻¹). O aumento de massa registrado é referente à adsorção de butilamina sobre a superfície do material e seu valor foi calculado em mmol de butilamina por grama de catalisador (Equação 2).

Equação 1- Cálculo da massa de adsorção de CO₂ (basicidade)

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{\Delta_m}{MM_{\text{CO}_2} \times M_i} \quad (1)$$

Onde n é a quantidade de CO₂ adsorvida em mmol g⁻¹ de catalisador; Δ_M é a diferença entre a massa inicial e a massa final de óxido; MM_{CO₂} é a massa molecular de CO₂ (44 g mol⁻¹) e M_i é a massa inicial de óxido usada.

Equação 2 - Cálculo da massa de adsorção de butilamina (acidez)

$$n_{\text{but}} = \frac{\Delta_m}{MM_{\text{butilamina}} \times M_i} \quad (2)$$

Onde n é a quantidade de butilamina adsorvida em mmol g^{-1} de catalisador; Δ_m é a diferença entre a massa inicial e a massa final de óxido; $MM_{\text{butilamina}}$ é a massa molecular de butilamina ($73,14 \text{ g mol}^{-1}$) e M_i é a massa inicial de óxido usada.

4.2.2.3 Área Superficial Específica (método BET)

A área superficial específica foi determinada em um analisador de área de superfície Gemini VII (Micromeritics®). Aproximadamente 100 mg do óxido foi previamente tratado em um preparador FlowPrep 060 com fluxo de nitrogênio a 110°C por 30 minutos para remoção de água adsorvida. Após esse procedimento, a área superficial foi determinada a partir da curva de adsorção de N_2 usando a equação de BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

4.2.2.4 Espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR-ATR)

As estruturas químicas dos materiais foram observadas por FTIR-ATR, em um espectrofotômetro FTIR Spectrum Two (PerkinElmer®) com dispositivo ATR na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} .

4.2.2.5 Difração de raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios X das hidrotalcitas (HDLs) foram obtidos em um difratômetro 300 MiniFlex Rigaku® usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) em uma faixa angular de $5-70^\circ$ a $2\theta \text{ min}^{-1}$ em temperatura ambiente (DE LUNA et al., 2017). Para calcular os correspondentes parâmetros de rede foram utilizados os índices de Miller dos planos (003) e (110), onde a corresponde a distância entre os cátions na rede lamelar ($a = 2d_{(110)}$) e o parâmetro c é referente à altura da célula unitária da hidrotalcita ($c = 3d_{(003)}$) (HÁJEK et al 2015). Este cálculo é aplicável se as reflexões $d_{(001)}$ são nítidas. Entretanto, se os picos são largos, o parâmetro c pode ser determinado pela média das posições dos picos de difração correspondentes aos planos $d_{(003)}$ e $d_{(006)}$, de acordo com a fórmula $c = 3/(2d_{(003)}+2d_{(006)})$

(PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001). O tamanho do cristalito foi determinado a partir da linha de difração em $62,5^\circ$, usando a equação de Scherrer (Equação 3):

Equação 3- Equação de Scherrer para determinar o tamanho do cristalito

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Onde: D é o tamanho médio dos cristalitos (comprimento/nm); k constante que depende da forma das partículas (valor de $k = 0,9$); λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ (0,154056 nm); β é a largura à meia altura do pico de difração e θ ângulo de difração.

4.2.3 Caracterização do biodiesel produzido

4.2.3.1 Cromatografia em fase gasosa com detector por ionização de chama (GC-FID)

Para a quantificação dos ésteres etílicos por GC-FID, foi utilizado o equipamento Clarus 680 - PerkinElmer[®], coluna capilar Agilent[®] J&W Bioediesel EN 14103 com 30 metros de comprimento, 0,32 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura. As temperaturas do detector e do injetor foram de 250°C e o gás de arraste utilizado foi o nitrogênio em um fluxo de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura da coluna foi programada inicialmente entre 60°C a 200°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com posterior aumento para 240°C , com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A quantificação dos ésteres etílicos foi baseada em curvas de calibração utilizando os ésteres palmitato de etila, oleato de etila, linoleato de etila e linolenato de etila diluídos em hexano e como padrão interno o heptadecanoato de metila (Sigma Aldrich[®] 99%).

O rendimento (R) das reações de síntese foi definido como a massa total de ésteres obtidos (Mt) em relação à massa teórica esperada (Me) na qual foi determinado a partir das Equações 4 a, b e c.

Equação 4 (a) - determinação da massa teórica esperada (M_e).

$$M_e = \frac{(M_o \times MM_e)}{MM_a} \quad (4a)$$

Onde M_0 é a massa inicial de triglicerídeos; MM_e é a massa molar dos ésteres e MM_a é a massa molar dos ácidos graxos presentes no óleo de soja.

Equação 4 (b) - determinação da massa inicial de triacilglicerídeos (M_0).

$$M_0 = C_a \times M_i \quad (4b)$$

Onde C_a é a concentração para cada ácido graxo e M_i a massa inicial do óleo utilizado.

Equação 4 (c) - determinação do rendimento da síntese de biodiesel (R).

$$R = \frac{M_t}{M_e} \times 100 \quad (4c)$$

4.2.4 Planejamento experimental utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta.

Na etapa de determinação das melhores condições experimentais para a produção de biodiesel etílico foi aplicado um planejamento composto central rotacional e quatro fatores com cinco níveis foram utilizados: temperatura de reação, tempo de reação, massa de catalisador e razão molar etanol anidro/óleo de soja. A Tabela 1 mostra as variáveis independentes adotadas, os níveis selecionados e a codificação empregada. Os valores escolhidos foram baseados em estudos anteriormente realizados pelo grupo de pesquisa (ROSSI, J. S., 2016; COELHO et al., 2017).

Tabela 1- Intervalos e níveis dos fatores independentes de temperatura, tempo, massa de catalisador e razão molar etanol/óleo.

Níveis	Variáveis Independentes			
	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Massa de catalisador (mg)	Etanol anidro/óleo de soja (mol/mol)
$-\alpha$	90	5	0	8
-1	100	8	200	10
0	110	11	400	13,4
+1	120	14	600	20
$+\alpha$	130	17	800	40

Fonte: Elaborado pela autora

De acordo com planejamento de composto central adotado, um número total de trinta e um experimentos foram realizados neste estudo como mostra a Tabela 2, sendo 16 pontos fatoriais, 8 pontos axiais e 7 pontos centrais, com α do ponto axial igual a 2. As repetições em

torno do ponto central designadas pelo número 0 na Tabela 2 são necessárias para verificar se o modelo é preditivo ou não no nível de 95% de confiança por Análise de Variância (ANOVA). Os dados coletados dos 31 experimentos foram analisados utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta e utilizados na determinação das melhores condições para a reação do biodiesel pelo software Minitab® Statistical Software 17.

Tabela 2- Condições experimentais para a reação de transesterificação (1º planejamento)

Experimentos	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	-1	+1
3	-1	-1	+1	-1
4	-1	-1	+1	+1
5	-1	+1	-1	-1
6	-1	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1	+1
8	-1	+1	+1	+1
9	+1	-1	-1	-1
10	+1	-1	-1	+1
11	+1	-1	+1	-1
12	+1	-1	+1	+1
13	+1	+1	-1	-1
14	+1	+1	-1	+1
15	+1	+1	+1	-1
16	+1	+1	+1	+1
17	- α	0	0	0
18	+ α	0	0	0
19	0	- α	0	0
20	0	+ α	0	0
21	0	0	- α	0
22	0	0	+ α	0
23	0	0	0	- α
24	0	0	0	+ α
25	0	0	0	0
26	0	0	0	0
27	0	0	0	0
28	0	0	0	0
29	0	0	0	0
30	0	0	0	0
31	0	0	0	0

Fator 1: temperatura (°C); Fator 2: tempo (horas); Fator 3: massa de catalisador (mg) e Fator 4: razão molar etanol/óleo de soja. Fonte: Elaborado pela autora.

A equação polinomial de segunda ordem que descreve a contribuição dos fatores na resposta está mostrada na Equação 5.

Equação 5- Equação polinomial de segunda ordem

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (5)$$

Onde: y: rendimento (%); K: é o número de variáveis; β_0 : é o termo de interceptação; β_i : coeficientes dos parâmetros lineares; β_{ii} : coeficientes do parâmetro quadrático; β_{ij} : coeficientes dos parâmetros de interação, x_i : as variáveis independentes e ε : resíduo associados aos experimentos (erro aleatório).

4.2.5 Segundo planejamento experimental utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta.

Neste planejamento, dois fatores com cinco níveis foram utilizados: tempo de reação e razão molar etanol anidro/óleo de soja. Os valores de massa de catalisador e de temperatura escolhidos para serem utilizados nas reações de transesterificação foram, respectivamente: 600 mg e 110°C. A Tabela 3 mostra as variáveis independentes adotadas, os níveis selecionados e a codificação empregada.

Tabela 3 - Intervalos e níveis dos fatores independentes de tempo e razão molar etanol/óleo (2º planejamento).

Níveis	Variáveis Independentes	
	Tempo (horas)	Etanol anidro/óleo de soja (mol/mol)
$-\alpha$	8	12
-1	10	20
0	14	40
+1	18	60
$+\alpha$	20	68

Fonte: Elaborado pela autora

De acordo com planejamento composto central, um número total de treze experimentos para cada catalisador foi realizado como mostra a Tabela 4. Sendo 4 pontos fatoriais, 5 pontos centrais e 4 pontos axiais, com α do ponto axial igual a 1,41. Os dados coletados dos 13 experimentos foram analisados utilizando a Metodologia de Superfície de

Resposta e utilizados na determinação das melhores condições para a reação do biodiesel pelo software Minitab® Statistical Software 17.

Tabela 4– Condições experimentais para a reação de transesterificação (2° planejamento)

Experimentos	Fator 1	Fator 2
1	-1	-1
Pontos		
fatoriais		
2	-1	+1
3	+1	-1
4	+1	+1
5	- α	0
Pontos		
axiais		
6	+ α	0
7	0	- α
8	0	+ α
9	0	0
Pontos		
centrais		
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0

Fator 1: Tempo de reação (horas) e Fator 2: razão molar etanol anidro/óleo de soja.

Fonte: Elaborado pela autora

4.2.6 Produção do biodiesel etílico e reuso dos catalisadores

As reações de transesterificação do óleo de soja com álcool etílico anidro foram conduzidas em sistema fechado com volume de 15 mL, a temperatura, o tempo de reação, a massa de catalisador e a razão molar etanol/óleo de soja variaram conforme o planejamento experimental (Tabelas 2 e 4). O biodiesel produzido foi centrifugado por 10 minutos a 10.000 rpm (para separar o catalisador e o glicerol da fase oleosa) e o excesso de etanol foi removido utilizando um rotaevaporador sob pressão reduzida antes da coleta para quantificação.

O reuso dos catalisadores foi determinado utilizando dois procedimentos. No primeiro, os catalisadores foram lavados com hexano por três vezes e secos a 60°C por 24 horas. No segundo procedimento, os catalisadores foram lavados com hexano por três vezes, secos a 60°C por 24 horas e calcinados a 450°C por 4 horas. Todos os experimentos do reuso foram realizados em quintuplicata, a temperatura de reação foi de 110°C, a massa de catalisador de 600mg e utilizou-se os valores ótimos para o tempo de reação e razão molar etanol/óleo de soja.

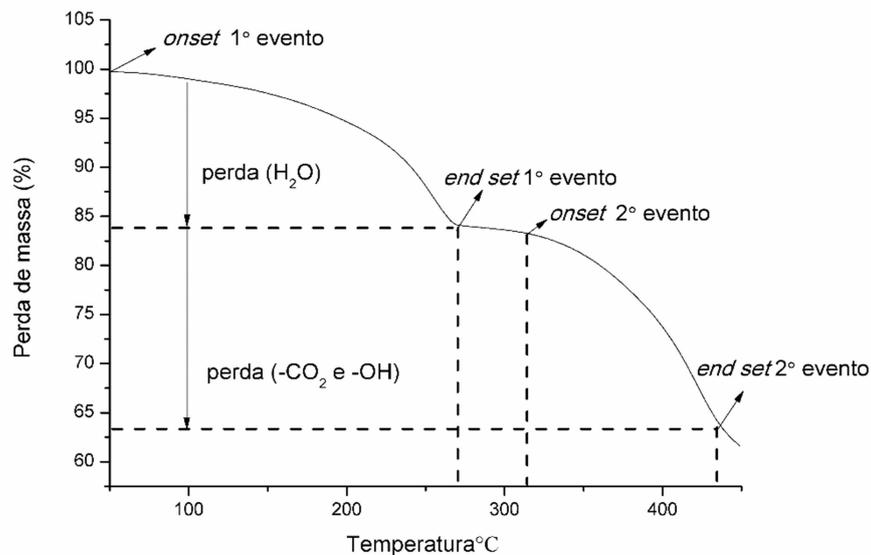
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos materiais sintetizados

5.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

Na Figura 6 está apresentado um perfil termogravimétrico típico de hidrotalcita, as demarcações dos eventos característicos e como foram realizados os cálculos de perda de massa nos termogramas dos materiais sintetizados. Em geral o processo de decomposição térmica pode ser descrito em duas etapas consecutivas, sendo atribuídas, respectivamente, à perda de água e de CO₂.

Figura 6 – Termograma típico da decomposição de HDLs com indicação dos pontos referentes aos eventos térmicos e respectivas perdas de massa.



Fonte: Elaborado pela autora

A perda de massa iniciou-se em 100°C (*onset* 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* do 1º evento e o 2º evento é o *onset*, respectivamente. O cálculo da perda de massa nos eventos é determinado pela média entre o *end set* do 1º evento e *onset* do 2º evento, onde há uma aparente estabilidade, encontrando este ponto, a perda de massa superior é atribuída à H₂O e a inferior até o término do 2º evento ao OH e CO₂. Na Tabela 5

tem-se a relação da variação de massa de cada evento (Δm_1 e Δm_2), além da variação de massa total (Δm_T) para as hidrotalcitas utilizadas neste trabalho.

Tabela 5- Comportamento termogravimétrico das hidrotalcitas

Amostra	Δm_1 (%)	Δm_2 (%)	Δm_T (%)
MgAl (HT- ref)	15,8	23,8	39,6
HT- Lu1%	14,8	22,6	37,4
HT- W2,5%	13,3	23,6	36,9
HT- Yb1%	15,5	23,5	39,0
HT- Zn10%Fe10%	14,6	22,4	37,0

Fonte: Elaborado pela autora

A primeira perda de massa, com média de 14,8% ocorre entre 100 e aproximadamente 250°C (Δm_1) e é correspondente a remoção das moléculas de água interlamelar. A segunda perda de massa, com média de 23,2% ocorre entre 250 a 400°C (Δm_2) é atribuída a eliminação de parte de íons hidróxido e íons carbonato na forma de água e CO₂ respectivamente, resultando na formação de $[Mg_{1-x}Al_xO(OH)_x]$, e com o aquecimento entre 400 a 600°C resulta na decomposição de íons hidroxila e também na formação de óxidos duplos $[Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2}]$ (GOMES et al., 2011). Em média, a perda de massa total pela decomposição das hidrotalcitas foi de 38,0%. Os valores determinados estão próximos aos apresentados na literatura (LI; XU; RUDOLPH, 2009), que estão em uma faixa de 12% para o primeiro evento e de 28% para o segundo. Esses dados são importantes não somente para o conhecimento da composição química do material, mas também como forma de associar estas informações com as propriedades catalíticas transesterificantes dos óxidos produzidos pela calcinação.

5.1.2 Área Superficial Específica (método BET), basicidade e acidez dos óxidos mistos.

Na Tabela 6 encontram-se os valores de área superficial específica, basicidade e acidez dos óxidos mistos. Os valores determinados de área superficial para os óxidos são maiores que os apresentados na literatura (WANG et al., 2012), que normalmente estão em uma faixa de 50 a 80 m²g⁻¹. Parâmetros como tempo de tratamento, velocidade de adição e a concentração de soluções utilizadas que interferem diretamente na precipitação, influenciam significativamente a área superficial do material, podendo ultrapassar 200 m² g⁻¹ (CONTEROSITO et al., 2018).

Tabela 6- Área superficial, basicidade e acidez dos óxidos mistos (Ox).

Catalisadores	SBET (m ² g ⁻¹)	Basicidade – (μmolCO ₂ . g ⁻¹)	Acidez – (μmolbut. g ⁻¹)	Basicidade/SBET (μmol.m ⁻²)	Acidez/SBET (μmol.m ⁻²)
Ox-MgAl	205,7 (±4,8)	856	1129	4,16	5,49
Ox- Lu1%	139,1 (±2,3)	212	677	1,52	4,87
Ox- W2,5%	157,6 (±1,8)	218	594	1,38	3,77
Ox- Yb1%	185,8 (±3,3)	340	844	1,83	4,54
Ox- Zn10%Fe10%	142,1 (±2,4)	497	658	3,50	4,63

Fonte: Elaborado pela autora

O material de referência (Ox-MgAl) apresenta maior área 206m²g⁻¹, enquanto Ox-Lu1% e o Ox-Zn10%Fe10% têm as menores (redução média de 31,6%). É importante destacar que apenas 1% de Lu causa um efeito na textura do material da mesma magnitude que a adição de 10% de Zn e de Fe. Assim, é evidente que dependendo do elemento adicionado na composição das hidrotalcitas os efeitos são significativos mesmo em baixas concentrações.

Com relação à basicidade e à acidez, observa-se na Tabela 6 que os valores também sofreram alterações em função de cada composição. Essas propriedades podem ser alteradas por meio do ajuste dos cátions nas camadas, ânions nas intercamadas, temperatura, pH durante a precipitação e período de maturação (YANG et al., 2002).

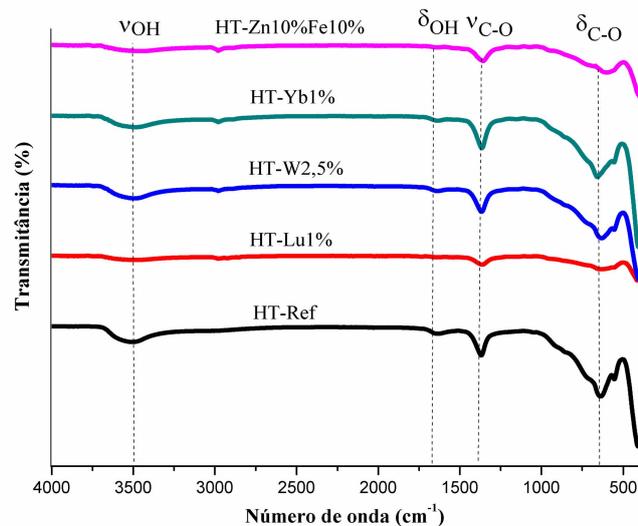
O material que apresenta os maiores valores de basicidade e de acidez é o de referência (Ox-MgAl), enquanto Ox-W2,5% e Ox-Lu1% têm os menores valores para a basicidade (redução média de 75%) e o Ox-Zn10%Fe10% e Ox-W2,5% os menores para acidez (redução média de 40%).

Devido à diferença de área superficial encontrada entre os catalisadores, os valores absolutos de basicidade e de acidez foram normalizados pela área superficial para a obtenção de um parâmetro onde todos os catalisadores possam ser comparados, mas mesmo procedendo dessa forma, ou seja, trabalhando com os valores normalizados, observa-se que a ordem dos valores permanece quase inalterada. O óxido de referência (Ox-MgAl) é o que apresenta o maior valor de relação acidez/BET e o de menor valor é o Ox-W2,5%. Os outros três óxidos apresentam valores próximos.

5.1.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR)

Os espectros vibracionais dos materiais sintetizados são mostrados na Figura 7 e exibem características semelhantes aos espectros de materiais similares encontrados na literatura (WANG et al., 2012).

Figura 7 - Espectros no infravermelho das hidrotalcitas.



Fonte: Elaborado pela autora

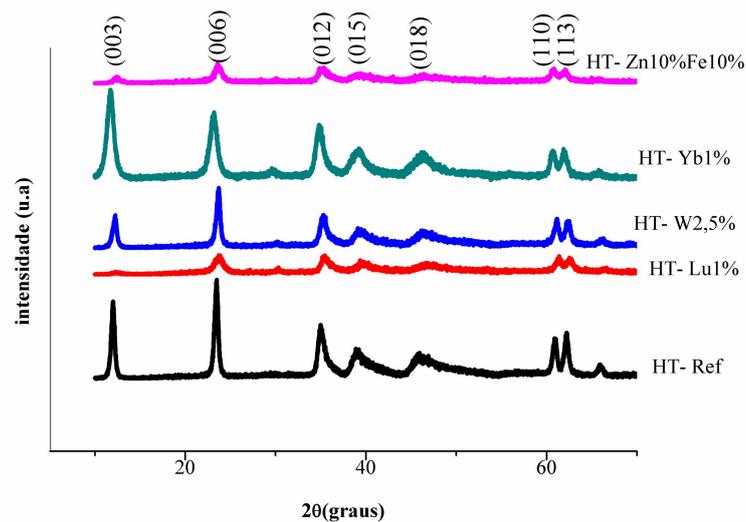
A banda de absorção entre 3500 e 3400 cm^{-1} é devida à contribuição dos modos de estiramento assimétrico dos grupos hidroxila (ν_{OH}) das lamelas de águas interlamelares (RIVES et al., 2000; LOPEZ et al., 1997; NOGUEIRA et al., 2016). Todos os espectros mostram a presença de uma banda em 1630 cm^{-1} , que é característico ao modo de deformação angular dos grupos hidroxila das moléculas de água (δ_{OH}) (LV et al., 2009; NOGUEIRA et al., 2016).

A banda intensa em 1370 cm^{-1} é atribuída ao modo de estiramento C-O assimétrico ($\nu_{\text{C-O}}$) de carbonato intercalado e o ombro em torno de 1380 cm^{-1} ao alongamento assimétrico de íons nitrato (YAN et al., 2007). A banda em torno de 770 cm^{-1} corresponde ao modo de deformação fora do plano dos íons carbonato ($\delta_{\text{C-O}}$) e, o modo de deformação no plano é observado por volta de 650 cm^{-1} (CHAGAS et al., 2012).

5.1.4 Difração de raios X (DRX)

A Figura 8 mostra os padrões de difração para os materiais sintetizados sem calcinação. Os índices de Miller para os planos típicos do mineral estão indexados, sendo (003), (006), (110) e (113) reflexões simétricas, enquanto os planos (012), (015) e (018) representam reflexões assimétricas indicando uma estrutura hexagonal com simetria romboédrica (RADHA et al., 2011). O índice (003) corresponde ao espaçamento basal, isto é, a soma da espessura da lamela e da região interlamelar (RIVES et al., 2007), sendo tomado como referência na observação das mudanças de intensidade e largura dos picos, visto que é o pico de maior intensidade.

Figura 8- Difratogramas das hidrotalcitas



Fonte: Elaborado pela autora

A característica estrutural das hidrotalcitas modificadas com metais é consistente com as hidrotalcitas puras comumente encontradas na literatura (LIU et al., 2014; S.S et al., 2016). A Tabela 7 apresenta os parâmetros de rede a e c das hidrotalcitas, e o tamanho do cristalito (**D**).

Tabela 7- Parâmetros de rede e tamanho do cristalito para as hidrotalcitas

Materiais	a (Å)	c (Å)	D (Å)
HT- ref	3,85	16,7	171,1
HT-Lu1%	3,90	16,2	77,9
HT-Yb1%	3,91	17,1	84,3
HT-Zn10%Fe10%	3,05	16,4	82,6
HT-W2,5%	3,03	16,5	149,4

Fonte: Elaborado pela autora

Para todas as hidrotalcitas sintetizadas não foram observadas variações expressivas nos valores obtidos para o parâmetro a quando adicionados metais na estrutura do catalisador, sugerindo uma incorporação bem-sucedida nas camadas.

O parâmetro c está relacionado ao espaçamento basal interlamelar das camadas subjacentes e não se deve somente ao raio iônico e à carga do íon metálico, mas também ao raio iônico dos ânions interlamelares e às forças eletrostáticas entre os ânions e as hidroxilas das lamelas (DEBEK et al., 2015). Baseando-se no valor desse parâmetro, o tipo de ânion presente na camada intermediária pode ser estabelecido. CAVANI (1991) relatou valores de parâmetro c para diferentes tipos de ânions na camada intermédia espaçada de hidrotalcitas. No caso materiais sintetizados, os valores dos parâmetros c estão na faixa de 16,2Å - 17,1 Å, o que indica a presença de ânions carbonato e / ou nitrato nos espaços entre as camadas. Nota-se que não houve diferença significativa nesse parâmetro quando adicionados metais na estrutura do catalisador. Como é observado com a adição de metais o tamanho da partícula, parâmetro D , diminuiu em relação à amostra HDL.

Quando comparado os resultados na análise com os dados de área superficial específica (BET) (Tabela 6), observa-se que o material de referência (HT-Ref) apresentou a maior área superficial e o maior tamanho de cristalito. Essa relação também é mantida com a hidrotalcita HT-Lu1% que apresentou os menores valores nas duas análises.

5.2. Produção de biodiesel etílico utilizando óxidos metálicos mistos.

Esta seção descreve a relação entre a temperatura de reação, o tempo, a massa de catalisador e a razão molar etanol anidro/óleo de soja com o rendimento de biodiesel etílico.

5.2.1 Reação de transesterificação utilizando o catalisador Ox-MgAl.

As tabelas de reação de transesterificação foram divididas em três partes: pontos fatoriais (experimentos 1 a 16) que estimam os efeitos lineares e os efeitos de interação; pontos axiais (experimentos 17 a 24) que estimam os efeitos quadráticos e os pontos centrais (experimentos 25 a 31) que avaliam a curvatura (BEZERRA et al., 2008).

Os resultados da reação de transesterificação de óleo de soja utilizando o catalisador MgAl estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8- Rendimento de biodiesel com o catalisador Ox-MgAl (1° planejamento)

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Massa (mg)	Etanol/óleo (mol/mol)	Rendimento biodiesel		
					Experimental (%)	Previsto (%)	
Pontos fatoriais	1	-1	-1	-1	4,9	4,1	
	2	-1	-1	-1	+1	5,0	4,2
	3	-1	-1	+1	-1	14,4	14,4
	4	-1	-1	+1	+1	8,6	7,4
	5	-1	+1	-1	-1	4,8	2,8
	6	-1	+1	-1	+1	5,1	5,6
	7	-1	+1	+1	-1	12,0	12,1
	8	-1	+1	+1	+1	7,4	7,7
	9	+1	-1	-1	-1	6,0	5,2
	10	+1	-1	-1	+1	5,3	3,4
	11	+1	-1	+1	-1	20,3	17,9
	12	+1	-1	+1	+1	7,6	9,0
	13	+1	+1	-1	-1	7,6	6,9
	14	+1	+1	-1	+1	8,4	7,8
	15	+1	+1	+1	-1	18,4	18,6
	16	+1	+1	+1	+1	13,4	12,3
Pontos axiais	17	- α	0	0	0	3,3	4,0
	18	+ α	0	0	0	8,0	9,7
	19	0	- α	0	0	5,5	7,5
	20	0	+ α	0	0	9,1	9,5
	21	0	0	- α	0	0	2,3
	22	0	0	+ α	0	17,0	17,1
	23	0	0	0	- α	11,0	12,9
	24	0	0	0	+ α	6,2	6,8
Pontos centrais	25	0	0	0	0	7,1	7,4
	26	0	0	0	0	8,7	7,4
	27	0	0	0	0	7,6	7,4
	28	0	0	0	0	7,7	7,4
	29	0	0	0	0	7,6	7,4
	30	0	0	0	0	5,8	7,4
	31	0	0	0	0	7,2	7,4

Fonte: Elaborado pela autora.

Com o aumento da temperatura da reação e da massa de catalisador do nível -1 para o nível +1 nos pontos fatoriais, houve um aumento no rendimento de biodiesel em todos os experimentos (Tabela 8). Não houve aumento no rendimento de biodiesel etílico em todos os

experimentos quando o tempo de reação e a razão molar etanol anidro/óleo passaram do nível -1 para o nível +1.

Nos pontos axiais, observou-se um aumento no rendimento do biodiesel etílico de 142,4% quando a temperatura de reação passou do nível $- \alpha$ (90°C) para o nível $+ \alpha$ (130°C) (experimentos 17 e 18). O aumento no tempo de reação do nível $- \alpha$ (5 horas) para o nível $+ \alpha$ (17 horas) correspondeu a um aumento no rendimento do biodiesel em 65,4% (experimentos 19 e 20). Essa relação não é mantida com a mudança da variável razão molar etanol/óleo de soja do nível $- \alpha$ (8/1) para o nível $+ \alpha$ (40/1), o rendimento de biodiesel diminuiu em 43,6%.

Ocorreu uma pequena variação no rendimento de biodiesel etílico nos pontos centrais.

5.2.2 Reação de transesterificação utilizando o catalisador Ox-Lu1%.

Os resultados da reação de transesterificação de óleo de soja utilizando o catalisador Ox-Lu1% estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9- Rendimento de biodiesel com o catalisador Ox-Lu1% (1° planejamento)

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Massa (mg)	Etanol/óleo (mol/mol)	Rendimento biodiesel		
					Experimental (%)	Previsto (%)	
	1	-1	-1	-1	27,9	24,1	
	2	-1	-1	+1	18,8	17,0	
	3	-1	+1	-1	63,4	62,0	
	4	-1	+1	+1	35,1	42,6	
	5	-1	+1	-1	25,6	23,0	
	6	-1	+1	+1	25,7	24,0	
Pontos fatoriais	7	-1	+1	-1	46,5	52,0	
	8	-1	+1	+1	44,1	40,7	
	9	+1	-1	-1	20,2	21,6	
	10	+1	-1	-1	22,8	18,3	
	11	+1	-1	+1	40,3	43,0	
	12	+1	-1	+1	27,1	27,5	
	13	+1	+1	-1	-1	44,8	38,2
	14	+1	+1	-1	+1	43,6	43,0
	15	+1	+1	+1	-1	51,1	50,7
	16	+1	+1	+1	+1	38,6	43,3
	17	- α	0	0	43,1	43,4	
	18	+ α	0	0	42,4	43,4	
Pontos axiais	19	0	- α	0	36,8	35,9	
	20	0	+ α	0	48,5	50,6	
	21	0	0	- α	0	9,5	
	22	0	0	+ α	0	56,0	47,7
	23	0	0	0	- α	32,7	34,7
	24	0	0	0	+ α	21,1	20,2
	Pontos centrais	25	0	0	0	40,3	41,4
		26	0	0	0	41,4	41,4
27		0	0	0	43,7	41,4	
28		0	0	0	44,2	41,4	
29		0	0	0	43,2	41,4	
30		0	0	0	38,0	41,4	
31		0	0	0	38,4	41,4	

Fonte: Elaborado pela autora.

Como observado, nos pontos fatoriais não ocorreu um aumento no rendimento de biodiesel em todos os experimentos quando a temperatura e o tempo de reação passaram do nível -1(100°C e 8 horas, respectivamente) para o nível +1 (120°C e 14 horas, respectivamente) (Tabela 9). Comparando os experimentos no qual a massa de catalisador passou do nível -1 (200mg) para o nível +1(600mg), apenas na comparação entre os experimentos 14 e 16 ocorreu uma redução no rendimento em 11,5%. Com a mudança da variável etanol/óleo do nível -1 para o nível +1, apenas na comparação entre os experimentos 9 e 10 ocorreu um aumento no rendimento do biodiesel em 12,9%, nos outros experimentos o rendimento diminuiu.

Comparando os resultados nos pontos axiais, observou-se que o rendimento do biodiesel etílico diminuiu 1,4% quando a temperatura de reação passou do nível - α (90°C) para o nível + α (130°C). O aumento no tempo de reação do nível - α (5 horas) para o nível +

α (17 horas) correspondeu a um aumento no rendimento do biodiesel em 31,8%. Essa relação não é mantida com o aumento da razão molar etanol/óleo de soja do nível $-\alpha$ (8/1) para o nível $+\alpha$ (40/1), o rendimento de biodiesel diminuiu em 35,5%.

Nos pontos centrais, observou-se uma pequena variação no rendimento de biodiesel etílico.

5.2.3 Reação de transesterificação utilizando o catalisador Ox-Yb1%.

Os resultados da reação de transesterificação de óleo de soja utilizando o catalisador Ox-Yb1% estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10- Rendimento de biodiesel com o catalisador Ox-Yb1% (1° planejamento)

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Massa (mg)	Etanol/óleo (mol/mol)	Rendimento biodiesel	
					Experimental (%)	Previsto (%)
1	-1	-1	-1	-1	29,9	28,8
2	-1	-1	-1	+1	37,4	28,0
3	-1	-1	+1	-1	59,1	55,9
4	-1	-1	+1	+1	60,4	58,4
5	-1	+1	-1	-1	37,3	34,2
6	-1	+1	-1	+1	20,3	25,8
7	-1	+1	+1	-1	61,6	63,3
Pontos fatoriais	8	-1	+1	+1	59,6	58,2
9	+1	-1	-1	-1	33,4	31,6
10	+1	-1	-1	+1	24,3	24,2
11	+1	-1	+1	-1	51,9	48,1
12	+1	-1	+1	+1	44,1	44,0
13	+1	+1	-1	-1	39,4	43,0
14	+1	+1	-1	+1	27,9	28,0
15	+1	+1	+1	-1	55,2	61,5
16	+1	+1	+1	+1	47,0	49,8
17	$-\alpha$	0	0	0	48,8	54,5
18	$+\alpha$	0	0	0	53,0	48,9
Pontos axiais	19	0	$-\alpha$	0	19,9	29,9
20	0	$+\alpha$	0	0	49,7	41,1
21	0	0	$-\alpha$	0	0	2,4
22	0	0	$+\alpha$	0	52,1	51,3
23	0	0	0	$-\alpha$	62,9	62,9
24	0	0	0	$+\alpha$	49,0	50,5
25	0	0	0	0	51,1	51,9
26	0	0	0	0	50,8	51,9
Pontos centrais	27	0	0	0	51,0	51,9
28	0	0	0	0	55,4	51,9
29	0	0	0	0	47,0	51,9
30	0	0	0	0	54,3	51,9
31	0	0	0	0	53,5	51,9

Fonte: Elaborado pela autora

Nos pontos fatoriais (Tabela 10) não ocorreu um aumento no rendimento de biodiesel em todos os experimentos quando a temperatura da reação, o tempo e a razão molar etanol anidro/óleo de soja passaram do nível -1 para o nível +1. Ocorreu um aumento no rendimento de biodiesel etílico em todos os experimentos quando a massa de catalisador aumentou do nível -1 (200 mg) para o nível +1 (600 mg).

Nos pontos axiais, o rendimento do biodiesel etílico aumentou 8,6% quando a temperatura de reação passou do nível $-\alpha$ (90°C) para o nível $+\alpha$ (130°C). O aumento no tempo de reação do nível $-\alpha$ (5 horas) para o nível $+\alpha$ (17 horas) correspondeu a um aumento no rendimento do biodiesel de 149,8%. Essa relação não é mantida com o aumento da razão molar etanol/óleo de soja do nível $-\alpha$ (8/1) para o nível $+\alpha$ (40/1), o rendimento de biodiesel diminuiu em 22,1%.

Ocorreu uma pequena variação no rendimento de biodiesel etílico nos pontos centrais.

5.2.4 Reação de transesterificação utilizando o catalisador Ox-Zn10%Fe10%.

Os resultados da reação de transesterificação de óleo de soja utilizando o catalisador Ox-Zn10%Fe10% estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11- Rendimento de biodiesel com o catalisador Ox-Zn10%Fe10% (1° planejamento)

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Massa (mg)	Etanol/óleo (mol/mol)	Rendimento biodiesel	
					Experimental (%)	Previsto (%)
1	-1	-1	-1	-1	29,1	28,0
2	-1	-1	-1	+1	37,4	28,0
3	-1	-1	+1	-1	49,8	53,7
4	-1	-1	+1	+1	38,8	39,6
5	-1	+1	-1	-1	26,2	33,0
6	-1	+1	-1	+1	20,2	18,0
7	-1	+1	+1	-1	54,3	58,3
Pontos fatoriais 8	-1	+1	+1	+1	33,4	40,2
9	+1	-1	-1	-1	27,0	24,1
10	+1	-1	-1	+1	17,3	16,0
11	+1	-1	+1	-1	19,7	16,9
12	+1	-1	+1	+1	42,5	39,7
13	+1	+1	-1	-1	33,4	35,3
14	+1	+1	-1	+1	23,1	23,2
15	+1	+1	+1	-1	54,7	61,5
16	+1	+1	+1	+1	42,6	46,4
17	- α	0	0	0	44,3	39,6
18	+ α	0	0	0	43,9	41,9
Pontos axiais 19	0	- α	0	0	28,9	32,8
20	0	+ α	0	0	55,3	44,6
21	0	0	- α	0	0	4,1
22	0	0	+ α	0	63,9	53,0
23	0	0	0	- α	60,1	51,2
24	0	0	0	+ α	22,9	25,0
25	0	0	0	0	35,0	35,0
26	0	0	0	0	36,4	35,0
27	0	0	0	0	32,8	35,0
Pontos centrais 28	0	0	0	0	35,9	35,0
29	0	0	0	0	32,8	35,0
30	0	0	0	0	34,9	35,0
31	0	0	0	0	37,2	35,0

Fonte: Elaborado pela autora

Com o aumento da temperatura da reação, do tempo, da razão molar etanol e da massa de catalisador do nível -1 para o nível +1 nos pontos fatoriais, não houve um aumento no rendimento de biodiesel em todos os experimentos (Tabela 11).

Nos pontos axiais, observou-se que o rendimento do biodiesel etílico diminuiu 1,1% e 61,9% respectivamente, quando a temperatura de reação e a razão molar etanol/óleo passaram do nível - α (90°C e 8/1, respectivamente) para o nível + α (130°C e 40/1, respectivamente). O aumento no tempo de reação do nível - α (5 horas) para o nível + α (17 horas) correspondeu a um aumento no rendimento do biodiesel em 91,3%.

Nos pontos centrais, observou-se uma pequena variação no rendimento de biodiesel etílico.

5.2.5 Reação de transesterificação utilizando o catalisador Ox-W2,5%.

Os resultados da reação de transesterificação de óleo de soja utilizando o catalisador Ox-W2,5% estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12- Rendimento de biodiesel com o catalisador Ox-W2,5% (1° planejamento)

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Massa (mg)	Etanol/óleo (mol/mol)	Rendimento biodiesel	
					Experimental (%)	Previsto (%)
Pontos fatoriais	1	-1	-1	-1	27,7	29,0
	2	-1	-1	-1	19,0	19,8
	3	-1	-1	+1	45,8	52,7
	4	-1	-1	+1	34,5	33,4
	5	-1	+1	-1	27,2	25,2
	6	-1	+1	-1	15,7	25,3
	7	-1	+1	+1	54,1	53,3
	8	-1	+1	+1	43,2	43,4
	9	+1	-1	-1	10,9	11,9
	10	+1	-1	-1	19,3	21,8
	11	+1	-1	+1	61,2	53,3
	12	+1	-1	+1	50,0	53,1
	13	+1	+1	-1	11,0	13,8
	14	+1	+1	-1	38,6	32,9
	15	+1	+1	+1	59,3	59,6
	Pontos axiais	16	+1	+1	+1	68,8
17		- α	0	0	50,8	44,8
18		+ α	0	0	49,9	53,0
19		0	- α	0	33,5	31,6
20		0	+ α	0	44,4	43,4
21		0	0	- α	0	-3,8
22		0	0	+ α	54,8	55,7
23		0	0	0	36,3	36,9
Pontos centrais	24	0	0	0	40,4	36,9
	25	0	0	0	42,3	41,2
	26	0	0	0	41,0	41,2
	27	0	0	0	33,7	41,2
	28	0	0	0	44,3	41,2
	29	0	0	0	38,5	41,2
	30	0	0	0	42,5	41,2
	31	0	0	0	46,1	41,2

Fonte: Elaborado pela autora

Nos pontos fatoriais não ocorreu um aumento no rendimento de biodiesel em todos os ensaios quando a temperatura da reação, o tempo e a razão molar etanol anidro/óleo de soja passaram do nível -1 para o nível +1. Ocorreu um aumento no rendimento de biodiesel etílico quando a massa de catalisador aumentou do nível -1 (200 mg) para o nível +1 (600 mg) (Tabela 12).

Comparando os resultados nos pontos axiais, o rendimento do biodiesel etílico diminuiu 1,8% quando a temperatura de reação passou do nível $- \alpha$ (90°C) para o nível $+ \alpha$ (130°C). O aumento no tempo de reação do nível $- \alpha$ (5 horas) para o nível $+ \alpha$ (17 horas) correspondeu a um aumento no rendimento do biodiesel em 32,8%. Essa relação é mantida com o aumento da razão molar etanol/óleo de soja do nível $- \alpha$ (8/1) para o nível $+ \alpha$ (40/1), o rendimento de biodiesel aumentou em 11,3%.

Ocorreu uma pequena variação no rendimento de biodiesel etílico nos pontos centrais.

5.3 Análise da Tabela de Análise de Variância (ANOVA)

Através da tabela de análise de variância (ANOVA) (Tabelas 13 a 17), avaliou-se a significância estatística do modelo determinado, os termos que são significativos e a adequação do modelo.

Tabela 13– Análise de variância para a produção de biodiesel com o catalisador Ox-MgAl (1º planejamento)

Fonte	Contribuição (%)	F	P
Modelo	92,87	14,88	0,000
Linear	75,91	42,57	0,000
A	8,41	18,86	0,001
B	1,03	2,31	0,148
C	56,68	127,13	0,000
D	9,80	21,98	0,000
Quadrático	3,66	2,05	0,135
A ²	0,37	0,22	0,649
B ²	0,15	0,9	0,358
C ²	1,31	3,69	0,073
D ²	1,84	4,12	0,059
Interação	13,29	4,97	0,005
AB	1,58	3,53	0,078
AC	1,02	2,29	0,15
AD	0,60	1,34	0,265
BC	0,19	0,42	0,527
BD	1,20	2,68	0,121
CD	8,72	19,55	0,000

A: temperatura de reação; B: tempo de reação; C: massa de catalisador; D: razão molar etanol/óleo. Linhas hachuradas correspondem a parâmetros significativos. Fonte: Elaborado pela autora.

O modelo é subdividido em diferentes efeitos: efeito linear, quadrático e de interação. Os efeitos quadráticos são usados para avaliar se há ou não curvatura na superfície de resposta indicando que a relação entre o fator e a resposta segue uma linha curva. Os efeitos de interação indicam que o efeito de uma variável depende do nível da outra variável (NOVAES et al., 2017). A contribuição do modelo é a soma das contribuições individuais dos efeitos lineares, quadráticos e de interação.

O resultado mostra que o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo de acordo com o teste F com 95% de confiança, pois o valor F de 14,88 é maior que o F tabelado (2,37), e pelo baixo valor de P ($p < 0,05$). O valor de P indica a probabilidade de erro e é utilizado para determinar a significância de cada coeficiente de regressão. Neste caso, A, C, D e CD têm efeitos significativos na produção de biodiesel. O termo linear C (massa de catalisador) foi o de maior contribuição no rendimento de biodiesel tanto pelo alto valor de F (127,13) como pelo baixo valor de P. A qualidade do modelo foi verificada com coeficiente de determinação R^2 igual a 0,93 indicando que 93,0% da variabilidade da resposta poder ser explicada pelo modelo discutido anteriormente (Tabela 13). A relação entre o rendimento de biodiesel etílico(Y) e os parâmetros independentes do processo (A, B, C e D) pode ser expressa como a Equação (6).

$$Y = 7,384 + 2,856A + 0,999B + 7,414 C - 3,083 D - 0,56 A^2 + 1,14 B^2 + 2,32 C^2 + 2,45 D^2 + 3,03AB + 2,44AC - 1,86AD - 1,04BC + 2,64BD - 7,12 CD \quad (6)$$

Através dos valores dos coeficientes é possível determinar o efeito do termo sobre a resposta (rendimento de biodiesel etílico). Coeficientes com sinal positivo têm efeito favorável e coeficientes com sinal negativo têm efeito antagônico. Os termos significativos A (temperatura de reação) e C (massa de catalisador) têm efeito positivo e os termos significativos D (razão molar etanol/óleo) e CD têm efeito negativo sobre o rendimento de biodiesel etílico.

Tabela 14- Análise de variância para a produção de biodiesel com o catalisador Ox-Lu1% (1º planejamento)

Fonte	Contribuição (%)	F	P
Model	91,02	11,59	0,000
Linear	58,97	26,28	0,000
A	0,00	0,00	0,995
B	6,73	12,00	0,003
C	45,62	81,31	0,000
D	6,62	11,81	0,003
Quadrático	13,44	5,99	0,004
A ²	0,68	0,28	0,607
B ²	0,76	0,24	0,63
C ²	,83	10,87	0,005
D ²	7,18	12,79	0,003
Interação	18,61	5,53	0,003
AB	6,57	11,72	0,003
AC	5,61	10,01	0,006
AD	0,31	0,55	0,470
BC	1,65	2,94	0,106
BD	1,35	2,41	0,140
CD	3,11	5,55	0,032

A: temperatura de reação; B: tempo de reação; C: massa de catalisador; D: razão molar etanol/óleo. Linhas hachuradas correspondem a parâmetros significativos. Fonte: Elaborado pela autora.

O modelo pode ser considerado estatisticamente significativo de acordo com o teste F com 95% de confiança, pois o valor F de 11,59 é maior que o F tabelado e pelo baixo valor de P. Os termos significativos são: B, C, D, C², D², AB, AC e CD. A variável com maior contribuição no rendimento de biodiesel é o termo linear C (F = 81,31). A qualidade do modelo foi verificada com coeficiente de determinação R² igual a 0,91 indicando que 91,0% da variabilidade da resposta poder ser explicada pelo modelo discutido anteriormente (Tabela 14). A relação entre o rendimento de biodiesel etílico (Y) e os parâmetros independentes do processo (A, B, C e D) pode ser expressa como a Equação (7).

$$Y = 41,35 + 0,01 A + 7,33 B + 19,08 C - 7,27 D + 2,03 A^2 + 1,90 B^2 - 12,78 C^2 - 13,87 D^2 + 17,74 AB - 16,39 AC + 3,83 AD - 8,88 BC + 8,04BD - 12,21 CD \quad (7)$$

Os termos significativos com efeito positivo: B (tempo), C (massa de catalisador) e AB (temperatura × tempo) e termos com efeito negativo: D (etanol/óleo), C² (massa de

catalisador \times massa de catalisador), D^2 (etanol/óleo \times etanol/óleo), AC (temperatura \times massa de catalisador) e CD (massa de catalisador \times etanol/óleo).

Tabela 15 – Análise de variância para a produção de biodiesel com o catalisador Ox-Yb1% (1º planejamento)

Fonte	Contribuição (%)	F	P
Modelo	92,12	13,35	0,000
Linear	62,88	31,91	0,000
A	0,74	1,49	0,240
B	2,94	5,96	0,027
C	55,60	112,85	0,000
D	3,61	7,32	0,016
Quadrático	25,11	12,74	0,000
A ²	0,26	0,00	0,962
B ²	5,87	15,03	0,001
C ²	18,34	35,34	0,000
D ²	0,64	1,3	0,270
Interação	4,13	1,4	0,275
AB	0,55	1,12	0,306
AC	1,75	3,55	0,078
AD	0,68	1,38	0,258
BC	0,06	0,12	0,731
BD	0,92	1,86	0,191
CD	0,17	0,35	0,564

A: temperatura de reação; B: tempo de reação; C: massa de catalisador; D: razão molar etanol/óleo. Linhas hachuradas correspondem a parâmetros significativos. Fonte: Elaborado pela autora.

O resultado mostra que o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo de, pois o valor F de 13,35 é maior que o F (2,37) e pelo baixo valor de P ($p < 0,05$). Neste modelo, os termos significativos são: B, C, D, B² e C². A variável com maior contribuição no rendimento de biodiesel é o termo linear C, tanto pelo alto valor de F (112,85) como pelo baixo valor de P é a massa de catalisador (C). O coeficiente de determinação R² indica que 92,0% da variabilidade da resposta poder ser explicada pelo modelo discutido anteriormente (Tabela 15). A relação entre o rendimento de biodiesel etílico (Y) e os parâmetros independentes do processo (A, B, C e D) pode ser expressa como a Equação (8).

$$Y = 51,88 - 2,81A + 5,62B + 24,43 C - 6,22 D - 0,20 A^2 - 16,34 B^2 - 25,05 C^2 + 4,81D + 5,96AB - 10,62AC - 6,61AD + 1,97BC - 7,96BD + 3,32CD \quad (8)$$

Os termos significativos com efeito positivo são: B (tempo) e C (massa de catalisador) e com efeito negativo: D (razão molar etanol/óleo), B² (tempo × tempo) e C² (massa de catalisador × massa de catalisador).

Tabela 16- Análise de variância para a produção de biodiesel com o catalisador Ox-Zn10%Fe10% (1º planejamento)

Fonte	Contribuição (%)	F	P
Modelo	88,85	9,10	0,000
Linear	84,26	30,22	0,000
A	0,15	0,21	0,652
B	3,63	5,21	0,037
C	62,53	89,7	0,000
D	17,96	25,76	0,000
Quadrático	3,31	1,19	0,353
A ²	1,05	1,48	0,241
B ²	0,52	0,62	0,444
C ²	1,44	1,85	0,193
D ²	0,31	0,44	0,517
Interação	1,27	0,30	0,926
AB	0,65	0,93	0,349
AC	0,02	0,02	0,880
AD	0,16	0,23	0,641
BC	0,00	0,01	0,941
BD	0,28	0,40	0,537
CD	0,16	0,23	0,636

A: temperatura de reação; B: tempo de reação; C: massa de catalisador; D: razão molar etanol/óleo. Linhas hachuradas correspondem a parâmetros significativos. Fonte: Elaborado pela autora.

O modelo é estatisticamente significativo de acordo com o teste F com 95% de confiança, pois o valor F de 9,10 é maior que o F (2,37). Os termos significativos na produção de biodiesel são: B, C e D. A variável com maior contribuição no rendimento de biodiesel é o termo linear C (valor de F 89,7). O coeficiente de determinação R² indica que 89,0% da variabilidade da resposta poder ser explicada pelo modelo discutido anteriormente (Tabela 16). A relação entre o rendimento de biodiesel etílico(Y) e os parâmetros independentes do processo (A, B, C e D) pode ser expressa como a Equação (9).

$$Y = 35,01 + 1,19 A + 5,89 B + 24,46 C - 13,11 D + 5,76A^2 + 3,72B^2 - 6,43C^2 + 3,14D^2 + 6,10AB + 0,97AC + 3,01AD - 0,48BC - 3,99BD - 30,5CD \quad (9)$$

Os termos significativos com efeito positivo são: B (tempo) e C (massa de catalisador) e com efeito negativo: D (razão molar etanol/óleo).

Tabela 17 – Análise de variância para a produção de biodiesel com o catalisador Ox-W2,5% (1º planejamento)

Fonte	Contribuição (%)	F-Valor	P-Valor
Modelo	94,11	18,26	0,000
Linear	73,99	50,240	0,000
A	1,34	3,63	0,075
B	2,75	7,48	0,015
C	69,90	189,84	0,000
D	0,00	0	0,986
Quadrático	8,03	5,45	0,006
A ²	2,30	3,80	0,069
B ²	0,08	0,86	0,368
C ²	5,21	14,88	0,001
D ²	0,44	1,19	0,292
Interação	12,09	5,47	0,003
AB	0,42	1,14	0,302
AC	4,16	11,3	0,004
AD	4,78	12,99	0,002
BC	0,26	0,71	0,411
BD	1,14	3,08	0,098
CD	1,33	3,61	0,076

A: temperatura de reação; B: tempo de reação; C: massa de catalisador; D: razão molar etanol/óleo. Linhas hachuradas correspondem a parâmetros significativos. Fonte: Elaborado pela autora.

O modelo é estatisticamente significativo de acordo com o teste F com 95% de confiança, pois o valor F de 18,26 é maior que o F_{tabelado} (2,37). Os termos significativos são: B, C, C², AC e AD. A variável com maior contribuição no rendimento de biodiesel é o termo linear C (valor de F 189,84). O coeficiente de determinação R² indica que 94,0% da variabilidade da resposta poder ser explicada pelo modelo discutido anteriormente (Tabela 14). A relação entre o rendimento de biodiesel etílico(Y) e os parâmetros independentes do processo (A, B, C e D) pode ser expressa como a Equação (10).

$$Y = 41,21 + 4,11 A + 5,90 B + 29,73 C - 0,04D + 7,71A^2 - 3,67B^2 - 15,25 C^2 - 4,31D^2 + 5,64AB + 17,77 AC + 19,05 AD + 4,46BC + 9,28BD - 10,04CD \quad (10)$$

Os termos significativos com efeito positivo são: B (tempo), C (massa de catalisador), AC (temperatura \times massa de catalisador) e AD (temperatura \times etanol/óleo). Termo significativo com efeito negativo: C^2 (massa de catalisador \times massa de catalisador).

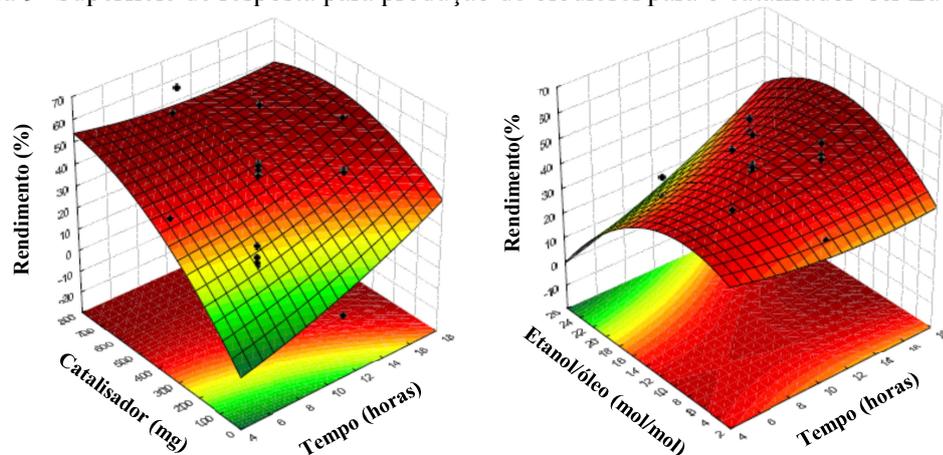
5.4 Efeitos dos diferentes parâmetros na reação de biodiesel

Com os dados obtidos pelas Tabelas ANOVA (Tabelas 13 a 17) constatou-se que o efeito linear foi o de maior contribuição nos modelos matemáticos gerados e dentro deste efeito o fator de maior contribuição para o rendimento de biodiesel etílico foi a massa de catalisador e que a temperatura de reação foi um fator significativo apenas no modelo do catalisador Ox-MgAl.

Pelos sinais dos coeficientes obtidos das equações polinomiais de segunda ordem (Equações 6 a 10), determinou-se que a massa de catalisador e o tempo de reação têm um efeito positivo sobre o rendimento e a razão molar etanol/óleo um efeito antagônico.

Os gráficos de superfície de resposta gerados apresentam o perfil mostrado na Figura 9. Estes gráficos apresentam um ponto de sela como ponto crítico, que é um ponto de inflexão entre o ponto mínimo e o ponto máximo. Estas superfícies de resposta podem ser usadas para indicar a direção no qual o planejamento experimental original deve ser deslocado para que as condições ótimas sejam atingidas (NOVAES et al., 2017).

Figura 9- Superfície de resposta para produção de biodiesel para o catalisador Ox-Lu1%.



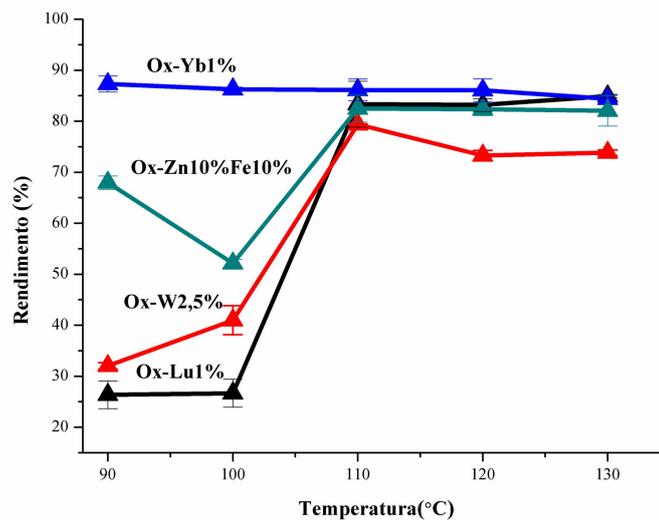
Fonte: Elaborado pela autora

Optou-se então pela a realização de um segundo planejamento experimental focando na determinação das melhores condições experimentais, na realização da etapa de otimização e validação do modelo matemático.

5.5 Efeito da temperatura nas reações catalíticas

Com o objetivo de determinar a temperatura da reação no segundo planejamento experimental, realizaram-se novos experimentos em triplicata e em cinco temperaturas, de 90 a 130°C, e na Figura 10 são mostrados os resultados obtidos.

Figura 10 – Relação entre temperatura de reação e rendimento de biodiesel com os catalisadores Ox-Lu1%,Ox-Yb1%,Ox-Zn10%Fe10% e Ox-W2,5%



Fonte: Elaborado pela autora

Os rendimentos de biodiesel etílico para três catalisadores heterogêneos utilizados nas reações de transesterificação (Ox-Lu1%, Ox-W2,5% e Ox-Zn10%Fe10%), aumentaram com o aumento da temperatura e não sofreram alterações acima de 110 °C (Figura 10). Esta tendência não foi observada nas reações utilizando o catalisador Ox-Yb1%, com o qual os rendimentos foram constantes em todo o intervalo de temperatura investigado.

Desta forma, optou-se então pela realização de novos experimentos utilizando o catalisador Ox-Yb1% nas temperaturas: 60, 70 e 80 °C e os rendimentos obtidos foram de $77,5 \pm 4,5\%$, $87,5 \pm 2,1\%$ e $88,4 \pm 2,2\%$, respectivamente. Como observado, não foram observadas mudanças significativas em relação ao rendimento de biodiesel com o aumento da

temperatura da reação e por este motivo, estabeleceu-se a temperatura para o segundo planejamento experimental igual a 110°C para todos os catalisadores utilizados.

5.6 Reações de transesterificação do segundo planejamento experimental

Neste segundo planejamento, a massa de catalisador utilizada em todos os experimentos foi de 600mg, a escolha deste valor se deu pelos dados obtidos dos rendimentos de biodiesel (Tabelas 8 a 12), onde se constatou que o aumento da massa de catalisador de 600mg para 800mg reduziu em média o rendimento do biodiesel em 13,4%.

5.6.1 Reação de transesterificação utilizando o catalisador Ox-MgAl.

Os resultados da reação de transesterificação de óleo de soja utilizando o catalisador Ox-MgAl estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Rendimento de biodiesel com o catalisador Ox-MgAl (2° planejamento)

Experimento	Tempo (horas)	Etanol/óleo (mol/mol)	Rendimento biodiesel	
			Experimental (%)	Previsto (%)
Pontos fatoriais	1	-1	29,5	28,3
	2	-1	29,9	29,6
	3	+1	33,2	32,2
	4	+1	31,5	31,5
Pontos axiais	5	- α	31,7	32,5
	6	+ α	36,1	36,6
	7	0	24,7	26,0
	8	0	26,5	26,4
Pontos centrais	9	0	36,1	36,3
	10	0	37,0	36,3
	11	0	36,9	36,3
	12	0	35,9	36,3
	13	0	35,7	36,3

Tempo (horas): (-1): 10; (+1): 18; (0): 14; (- α): 8 e (+ α): 20;
Etanol/Óleo (mol/mol): (-1): 20; (+1): 60; (0): 40; (- α): 12 e (+ α): 68.

Fonte: Elaborado pela autora.

Analisando o planejamento experimental correspondente a reação de transesterificação de óleo de soja utilizando o catalisador Ox-MgAl (Tabela 18), observou-se um aumento no rendimento de biodiesel em todos os experimentos (1 a 4) quando o tempo da reação passou do nível -1 (10 horas) para o nível +1 (18 horas) e que o mesmo não ocorreu com o aumento da razão molar etanol/óleo de soja do nível -1 (20:1) para o nível +1(60:1).

Comparando os resultados dos experimentos nos pontos axiais, observou-se um aumento no rendimento do biodiesel etílico em 12,6% e de 1,5% quando o tempo de reação e a razão molar etanol/óleo de soja passaram do nível $- \alpha$ (8 horas e 12:1, respectivamente) para o nível $+ \alpha$ (20 horas e 68:1, respectivamente).

Nos experimentos dos pontos centrais, observou-se uma pequena variação no rendimento de biodiesel etílico.

5.6.2 Reação de transesterificação utilizando o catalisador Ox-Lu1%.

Os resultados da reação de transesterificação de óleo de soja utilizando o catalisador Ox-Lu1% estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Rendimento de biodiesel com o catalisador Ox-Lu1% (2° planejamento)

	Experimento	Tempo (horas)	Etanol/óleo (mol/mol)	Rendimento biodiesel	
				Experimental (%)	Previsto (%)
Pontos fatoriais	1	-1	-1	48,9	43,5
	2	-1	+1	54,2	45,9
	3	+1	-1	54,2	48,6
	4	+1	+1	26,3	17,6
Pontos axiais	5	$-\alpha$	0	48,9	53,8
	6	$+\alpha$	0	24,4	33,6
	7	0	$-\alpha$	35,5	42,3
	8	0	$+\alpha$	18,7	25,9
Pontos centrais	9	0	0	69,5	69,2
	10	0	0	69,3	69,2
	11	0	0	68,8	69,2
	12	0	0	68,7	69,2
	13	0	0	69,6	69,2

Tempo (horas): (-1): 10; (+1): 18; (0): 14; ($-\alpha$): 8 e ($+\alpha$): 20;
Etanol/Óleo (mol/mol): (-1): 20; (+1): 60; (0): 40; ($-\alpha$): 12 e ($+\alpha$): 68.

Fonte: Elaborado pela autora.

Dos experimentos nos pontos fatoriais não houve um aumento no rendimento de biodiesel em todos os ensaios quando o tempo da reação passou do nível -1 (10 horas) para o nível +1 (18 horas) e que o mesmo ocorreu com o aumento da razão molar etanol/óleo de soja do nível -1 (20:1) para o nível +1(60:1) (Tabela 19).

Nos pontos axiais, observou-se que o rendimento do biodiesel etílico diminuiu 50,1% e 47,3%, respectivamente, quando o tempo da reação e a razão molar etanol/óleo de soja passaram do nível $- \alpha$ para o nível $+ \alpha$.

Através dos resultados dos experimentos nos pontos centrais, observou-se uma pequena variação no rendimento de biodiesel etílico.

5.6.3 Reação de transesterificação utilizando o catalisador Ox-Yb1%.

Os resultados da reação de transesterificação de óleo de soja utilizando o catalisador Ox-Yb1% estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20- Rendimento de biodiesel com o catalisador Ox-Yb1% (2° planejamento)

	Experimento	Tempo (horas)	Etanol/óleo (mol/mol)	Rendimento biodiesel	
				Experimental (%)	Previsto (%)
Pontos fatoriais	1	-1	-1	44,9	50,8
	2	-1	+1	31,5	24,0
	3	+1	-1	44,6	56,4
	4	+1	+1	52,1	50,4
Pontos axiais	5	$-\alpha$	0	42,4	44,4
	6	$+\alpha$	0	73,3	67,1
	7	0	$-\alpha$	58,2	46,6
	8	0	$+\alpha$	16,0	23,4
Pontos centrais	9	0	0	75,0	74,3
	10	0	0	73,4	74,3
	11	0	0	74,4	74,3
	12	0	0	75,1	74,3
	13	0	0	73,7	74,3

Tempo (horas): (-1): 10; (+1): 18; (0): 14; ($-\alpha$): 8 e ($+\alpha$): 20;
Etanol/Óleo (mol/mol): (-1): 20; (+1): 60; (0): 40; ($-\alpha$): 12 e ($+\alpha$): 68.

Fonte: Elaborado pela autora.

Dos resultados obtidos dos experimentos nos pontos fatoriais, observou-se que não houve um aumento no rendimento de biodiesel em todos os ensaios quando o tempo da reação passou do nível -1 (10 horas) para o nível +1 (18 horas) e que o mesmo ocorreu com o aumento da razão molar etanol/óleo de soja do nível -1 (20:1) para o nível +1(60:1) (Tabela 20).

Nos pontos axiais o rendimento do biodiesel etílico aumentou 73,1% quando o tempo da reação passou do nível $- \alpha$ (8 horas) para o nível $+ \alpha$ (20 horas) e que diminuiu em 72,4% quando a razão molar etanol/óleo de soja subiu do nível $- \alpha$ (12:1) para o nível $+ \alpha$ (68:1).

Dos experimentos nos pontos centrais, observou-se uma pequena variação no rendimento de biodiesel etílico.

5.6.4 Reação de transesterificação utilizando o catalisador Ox-Zn10%Fe10%.

Os resultados da reação de transesterificação de óleo de soja utilizando o catalisador Ox-Zn10%Fe10% estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Rendimento de biodiesel com o catalisador Ox-Zn10%Fe10% (2° planejamento)

Experimento	Tempo (horas)	Etanol/óleo (mol/mol)	Rendimento biodiesel	
			Experimental (%)	Previsto (%)
Pontos fatoriais	1	-1	50,2	48,0
	2	-1	33,0	31,3
	3	+1	70,6	65,3
	4	+1	61,8	57,0
Pontos axiais	5	$- \alpha$	33,6	34,9
	6	$+ \alpha$	59,6	65,3
	7	0	55,7	59,6
	8	0	38,8	41,9
Pontos centrais	9	0	85,6	84,9
	10	0	85,2	84,9
	11	0	84,6	84,9
	12	0	84,8	84,9
	13	0	84,6	84,9

Tempo (horas): (-1): 10; (+1): 18; (0): 14; ($- \alpha$): 8 e ($+ \alpha$): 20;
Etanol/Óleo (mol/mol): (-1): 20; (+1): 60; (0): 40; ($- \alpha$): 12 e ($+ \alpha$): 68.

Fonte: Elaborado pela autora.

Dos experimentos nos pontos fatoriais, observou-se que o rendimento de biodiesel aumentou em todos os ensaios quando o tempo da reação passou do nível -1 (10 horas) para o nível +1 (18 horas) e que diminuiu com o aumento da razão molar etanol/óleo de soja do nível -1 (20:1) para o nível +1(60:1) (Tabela 21).

Comparando os resultados dos experimentos nos pontos axiais, observou-se que o rendimento do biodiesel etílico aumentou 77,2% quando o tempo da reação passou do nível $- \alpha$ (8 horas) para o nível $+ \alpha$ (20 horas) e diminuiu em 30,4% quando a razão molar etanol/óleo de soja subiu do nível $- \alpha$ (12:1) para o nível $+ \alpha$ (68:1).

Dos resultados dos experimentos nos pontos centrais, observou-se uma pequena variação no rendimento de biodiesel etílico.

5.6.5 Reação de transesterificação utilizando o catalisador Ox-W2,5%.

Os resultados da reação de transesterificação de óleo de soja utilizando o catalisador Ox-W2,5% estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Rendimento de biodiesel com o catalisador Ox-W2,5% (2° planejamento)

Experimento	Tempo (horas)	Etanol/óleo (mol/mol)	Rendimento biodiesel	
			Experimental (%)	Previsto (%)
Pontos fatoriais	1	-1	44,3	37,2
	2	-1	46,9	50,4
	3	+1	53,3	49,8
	4	+1	42,6	49,7
Pontos axiais	5	- α	39,2	41,7
	6	+ α	52,7	50,1
	7	0	35,6	43,0
	8	0	59,8	52,3
Pontos centrais	9	0	77,1	78,4
	10	0	78,7	78,4
	11	0	79,3	78,4
	12	0	78,4	78,4
	13	0	78,6	78,4

Tempo (horas): (-1): 10; (+1): 18; (0): 14; (- α): 8 e (+ α): 20;
Etanol/Óleo (mol/mol): (-1): 20; (+1): 60; (0): 40; (- α): 12 e (+ α): 68.

Fonte: Elaborado pela autora.

Dos resultados obtidos dos experimentos nos pontos fatoriais, observou-se que o rendimento de biodiesel aumentou em todos os ensaios quando o tempo da reação passou do nível -1 (10 horas) para o nível +1 (18 horas) e que diminuiu com o aumento da razão molar etanol/óleo de soja do nível -1 (20:1) para o nível +1(60:1) (Tabela 22).

Comparando os resultados dos experimentos nos pontos axiais, observou-se que o rendimento do biodiesel etílico aumentou 34,4% quando o tempo da reação passou do nível - α (8 horas) para o nível + α (20 horas) e em 68,3% quando a razão molar etanol/óleo de soja subiu do nível - α (12:1) para o nível + α (68:1).

Através dos resultados dos experimentos nos pontos centrais, observou-se uma pequena variação no rendimento de biodiesel etílico.

5.7 Análise da Tabela de Análise de Variância (ANOVA)

Através da tabela de análise de variância (ANOVA) (Tabelas 23 a 27), avaliou-se a significância estatística do modelo, os termos que são significativos e a adequação do modelo.

Tabela 23 – Análise de variância para a produção de biodiesel com o catalisador Ox-MgAl (2º planejamento)

Fonte	Contribuição (%)	F	P
Modelo	96,69	40,89	0,000
Linear	8,40	8,88	0,012
A	8,31	17,57	0,004
B	0,10	0,2	0,667
Quadrático	87,75	92,77	0,000
A ²	0,16	5,55	0,051
B ²	87,59	185,19	0,000
Interação	0,54	1,13	0,322
AB	0,35	1,05	0,339

A: tempo e B: razão molar etanol/óleo. Linhas hachuradas correspondem a parâmetros significativos. Fonte: Elaborado pela autora

O resultado mostra que o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo de acordo com o teste F com 95% de confiança, pois o valor F de 40,89 é maior que o F tabelado (3,97) e pelo baixo valor de P ($p < 0,05$). Os termos A e B² têm efeitos significativos na produção de biodiesel. O termo quadrático B² é o de maior contribuição na produção de biodiesel tanto pelo alto valor de F (185,19) como pelo baixo valor de P. O coeficiente de determinação (R²) foi 0,97, indicando que 97,0% da variabilidade da resposta poder ser explicada pelo modelo discutido anteriormente (Tabela 23).

Através dos valores dos coeficientes é possível determinar o efeito do termo sobre a resposta (rendimento de biodiesel etílico). Coeficientes com sinal positivo têm efeito favorável e coeficientes com sinal negativo têm efeito antagônico. A relação entre o rendimento de biodiesel etílico(Y) e os parâmetros independentes do processo (A e B) pode ser expressa como a Equação (11).

$$Y = 36,0 + 2,05 A + 0,22B - 1,74A^2 - 10,1 B^2 - 1,04AB \quad (11)$$

O termo A (tempo) tem efeito positivo e o termo B² (etanol/óleo × etanol/óleo) efeito negativo sobre o rendimento de biodiesel na reação de transesterificação.

Tabela 24 – Análise de variância para a produção de biodiesel com o catalisador Ox-Lu1% (2º planejamento)

Fonte	Contribuição (%)	F	P
Modelo	90,34	13,09	0,002
Linear	15,81	5,730	0,034
A	9,54	6,91	0,034
B	6,27	4,54	0,070
Quadrático	68,04	24,65	0,001
A ²	18,11	19,15	0,003
B ²	49,93	36,18	0,001
Interação	6,49	4,7	0,067
AB	6,49	4,7	0,067

A: tempo e B: razão molar etanol/óleo. Linhas hachuradas correspondem a parâmetros significativos. Fonte: Elaborado pela autora.

O resultado mostra que o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo, pois o valor F de 13,09 é maior que o F_{tabelado} (3,97) e pelo baixo valor de P (p<0,05). Os termos A, A² e B² são significativos na produção de biodiesel. O termo quadrático B² é o mais importante na produção de biodiesel tanto pelo alto valor de F (36,18) como pelo baixo valor de P. O coeficiente de determinação (R²) indica que 90,0% da variabilidade da resposta poder ser explicada pelo modelo discutido anteriormente (Tabela 24). A relação entre o rendimento de biodiesel etílico(Y) e os parâmetros independentes do processo (A e B) pode ser expressa como a Equação (12).

$$Y = 69,2 - 10,1 A - 8,2B - 25,5 A^2 - 35,1 B^2 - 16,7AB \quad (12)$$

Termos: A (tempo), A² (tempo× tempo) e B² (etanol/óleo× etanol/óleo) têm efeito negativo sobre o rendimento de biodiesel na reação de transesterificação.

Tabela 25 – Análise de variância para a produção de biodiesel com o catalisador Ox-Yb1% (2º planejamento)

Fonte	Contribuição (%)	F	P
Modelo	89,92	12,49	0,002
Linear	22,66	7,87	0,016
A	11,10	7,71	0,027
B	11,56	8,03	0,025
Quadrático	64,91	22,54	0,001
A ²	6,90	8,99	0,020
B ²	58,01	40,28	0,000
Interação	2,34	1,63	0,243
AB	2,34	1,63	0,243

A: tempo e B: razão molar etanol/óleo. Linhas hachuradas correspondem a parâmetros significativos. Fonte: Elaborado pela autora.

O resultado mostra que o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo de acordo com o teste F com 95% de confiança, pois o valor F de 12,49 é maior que o F tabelado e pelo baixo valor de P. Os termos A, B, A² e B² são significativos na produção de biodiesel. O termo B² é o de maior contribuição na produção de biodiesel tanto pelo alto valor de F (40,28) como pelo baixo valor de P. O coeficiente de determinação (R²) foi 0,90, indicando que 90,0% da variabilidade da resposta poder ser explicada pelo modelo discutido anteriormente (Tabela 25). A relação entre o rendimento de biodiesel etílico (Y) e os parâmetros independentes do processo (A e B) pode ser expressa como a Equação (13).

$$Y = 74,3 + 11,3 A - 11,6 B - 18,6 A^2 - 39,3 B^2 + 10,42AB \quad (13)$$

Termo A (tempo) tem efeito positivo e termos B (etanol/óleo), A² (tempo×tempo) e B² (etanol/óleo× etanol/óleo) têm efeito negativo sobre o rendimento de biodiesel na reação de transesterificação.

Tabela 26 – Análise de variância para a produção de biodiesel com o catalisador Ox- Zn10%Fe10%(2º planejamento)

Fonte	Contribuição (%)	F	P
Modelo	97,67	58,76	0,000
Linear	24,51	36,86	0,000
A	18,29	55,02	0,000
B	6,22	18,7	0,003
Quadrático	72,82	109,52	0,000
A ²	32,41	126,05	0,000
B ²	40,41	121,56	0,000
Interação	0,35	1,05	0,339
AB	0,35	1,05	0,339

A: tempo e B: razão molar etanol/óleo. Linhas hachuradas correspondem a parâmetros significativos. Fonte: Elaborado pela autora.

O resultado mostra que o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo de acordo com o teste F com 95% de confiança, pois o valor F de 58,76 é maior que o F tabelado e pelo baixo valor de P. Os termos A, B, A² e B² são significativos na produção de biodiesel. O termo quadrático, B² é o de maior contribuição na produção de biodiesel tanto pelo alto valor de F (109,52) como pelo baixo valor de P. O coeficiente de determinação (R²) foi 0,98, indicando que 98,0% da variabilidade da resposta poder ser explicada pelo modelo discutido anteriormente (Tabela 26). A relação entre o rendimento de biodiesel etílico (Y) e os parâmetros independentes do processo (A e B) pode ser expressa como a Equação (14).

$$Y = 84,9 + 15,2 A - 8,85 B - 34,8 A^2 - 34,2 B^2 + 4,20AB \quad (14)$$

O termo A (tempo) tem efeito positivo e os termos B (etanol/óleo), A² (tempo × tempo) e B²(etanol/óleo × etanol/óleo) têm efeito negativo sobre o rendimento de biodiesel na reação de transesterificação.

Tabela 27 – Análise de variância para a produção de biodiesel com o catalisador Ox-W2,5% (2º planejamento)

Fonte	Contribuição (%)	F	P
Modelo	92,83	18,12	0,001
Linear	4,43	2,16	0,186
A	2,01	1,96	0,205
B	2,43	2,37	0,168
Quadrático	87,15	42,52	0,000
A ²	40,62	50,71	0,000
B ²	46,52	45,4	0,000
Interação	1,24	1,21	0,307
AB	1,24	1,21	0,307

A: tempo e B: razão molar etanol/óleo. Linhas hachuradas correspondem a parâmetros significativos. Fonte: Elaborado pela autora.

O resultado mostra que o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo de acordo com o teste F com 95% de confiança, pois o valor F de 18,12 é maior que o F (3,97) e pelo baixo valor de P. Os termos A² e B² são significativos na produção de biodiesel. O termo quadrático, B² é o de maior contribuição na produção de biodiesel tanto pelo alto valor de F (42,52) como pelo baixo valor de P. O coeficiente de determinação (R²) foi 0,93, indicando que 93,0% da variabilidade da resposta poder ser explicada pelo modelo discutido anteriormente (Tabela 27). A relação entre o rendimento de biodiesel etílico(Y) e os parâmetros independentes do processo (A e B) pode ser expressa como a Equação (15).

$$Y = 78,4 + 4,21A + 4,63B - 32,5 A^2 - 30,8 B^2 - 6,64 AB \quad (15)$$

Os termos A² (tempo × tempo) e B² (etanol/óleo × etanol/óleo) têm efeito negativo sobre o rendimento de biodiesel na reação de transesterificação.

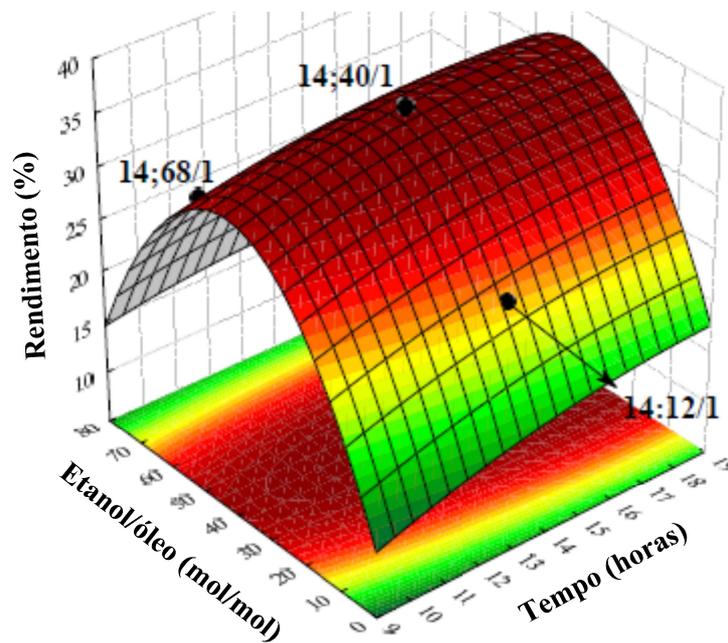
Com os dados obtidos pelas Tabelas ANOVA (Tabelas 23 a 27) constatou-se que o efeito quadrático foi o de maior contribuição nos modelos matemáticos gerados e dentro deste efeito o fator de maior contribuição para o rendimento de biodiesel etílico foi a razão molar etanol/óleo.

Pelos sinais dos coeficientes obtidos das equações polinomiais de segunda ordem (Equações 11 a 15), determinou-se que a razão molar etanol/óleo tem um efeito antagônico sobre o rendimento.

5.8 Efeito dos diferentes parâmetros na reação de biodiesel

As superfícies de resposta são importantes na interpretação da interação e correlação de duas variáveis independentes ou fatores sobre o rendimento do biodiesel, mantendo os outros fatores em um valor constante de zero arbitrário (Figuras 11 e 12).

Figura 11 - Superfície de resposta para conversão de biodiesel etílico em função do tempo de reação e da razão molar etanol/óleo com o catalisador Ox-MgAl.

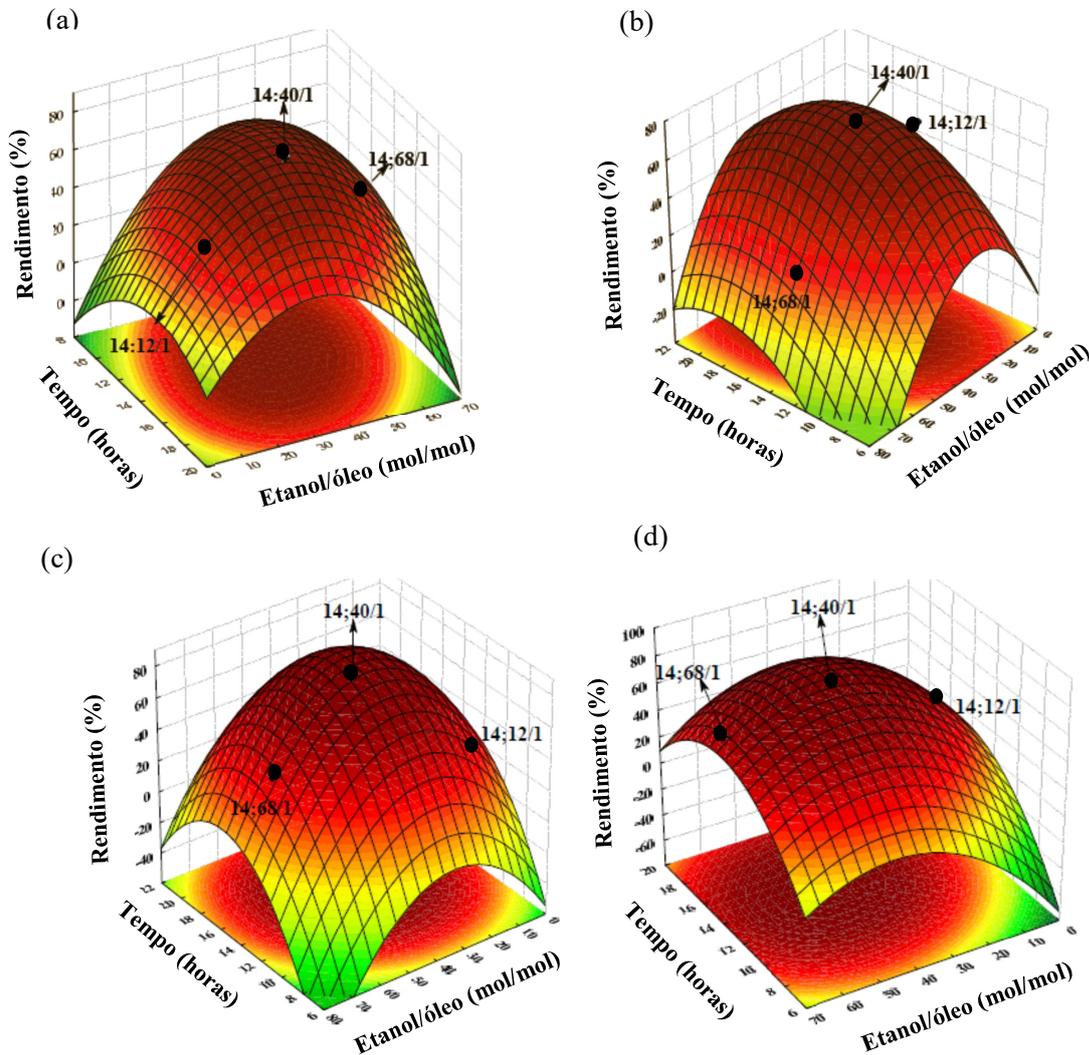


Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 11 mostra a superfície de resposta para o rendimento do biodiesel como uma função de tempo de reação e razão molar etanol/óleo. O rendimento de biodiesel aumentou de 24,7% para 37,0% com o aumento da razão molar etanol/óleo de 12/1 para 40/1. Com o aumento da razão molar etanol/óleo para 68/1 o rendimento diminuiu para 26,5%.

As Figuras 12 (a,b,c e d) mostram a superfície de resposta para o rendimento do biodiesel utilizando os catalisadores Ox-Lu1%, Ox-Yb1%, Ox-Zn10%Fe10% e Ox-W2,5%. Observou-se que todas as superfícies apresentaram o mesmo comportamento, que o aumento na proporção álcool etílico/óleo tem efeito positivo sobre o rendimento do biodiesel etílico até a razão 40/1. No entanto, quando a relação molar álcool etílico/óleo e o tempo de reação atingiram a sua condição ótima, essa tendência de aumento no rendimento foi revertida.

Figura 12 – (a) Superfície de resposta para conversão de biodiesel etílico em função do tempo de reação e da razão molar etanol/óleo(a) Ox-Lu1%; (b) Ox-Yb1%; (c) Ox-Zn10%Fe10% e (d) Ox-W2,5%.



Isto é explicado pela estequiometria da transesterificação, que requer uma razão molar de 3:1 de álcool para triglicérides. Consequentemente, a concentração de etanol resulta em uma conversão maior do biodiesel em um tempo menor (TANAKA et al, 1981; SILVA et al., 2010). O excesso de etanol utilizado na reação de transesterificação pode provocar um aumento na solubilidade do glicerol na fase do biodiesel que inibe a reação (YIN et al., 2012). Além disso, no estágio de purificação pode ocorrer a emulsificação (VYAS et al., 2011); portanto, a relação álcool / óleo ideal deve ser estabelecida empiricamente, considerando cada processo individual.

5.9 Otimização do processo

Para esta etapa do trabalho, selecionou-se os quatros catalisadores heterogêneos que tiveram o melhor rendimento de biodiesel: Ox-Lu1%, Ox-Yb1%, Ox-Zn10%Fe10% e Ox-W2,5%.

O método de otimização numérica de MSR foi empregado para calcular as condições ótimas de reação. Para introduzir um método eficaz para obter estas condições a função de conveniência (*desirability function*) foi aplicada. De acordo com o critério limite para a maximização da produção de biodiesel, o modelo polinomial quadrático de segunda ordem (Equação 5), foi usado para gerar várias condições ótimas de processo operacional. Foram gerados diferentes conjuntos de diferentes variáveis operacionais ótimas e correspondentes rendimentos de biodiesel. A conveniência das soluções ótimas é definida como 1,0 para representar a precisão entre os resultados experimentais e as soluções sugeridas.

Foram realizados três experimentos para cada catalisador nas condições ótimas e os rendimentos de biodiesel previstos, os rendimentos experimentais e os intervalos de confiança de 95% (IC) são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 – Condições ótimas, rendimento previsto, rendimento experimental e intervalo de confiança.

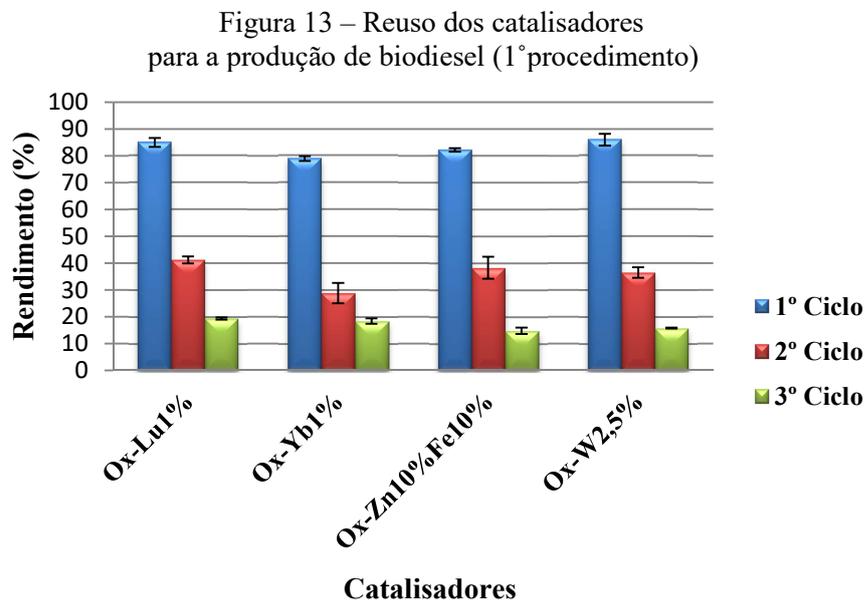
Catalisador	Tempo (horas)	Etanol/óleo (mol/mol)	Rendimento (%)		IC (%)
			Previsto	Experimental	
Ox-Lu1%	13	38	70,4	78,2 ± 1,0	(62,3 – 78,4)
Ox-Yb1%	15,5	37	76,5	83,8 ± 0,6	(68,0 – 85,0)
Ox-Zn10%Fe10%	15,2	37	87,1	83,2 ± 1,5	(82,8 – 91,3)
Ox-W2,5%	14,3	42	78,7	77,5 ± 2,0	(72,3 – 85,0)

IC: intervalo de confiança. Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores experimentais alcançados estão dentro dos limites aceitáveis, confirmando a validade dos modelos previstos.

5.10 Reuso dos catalisadores

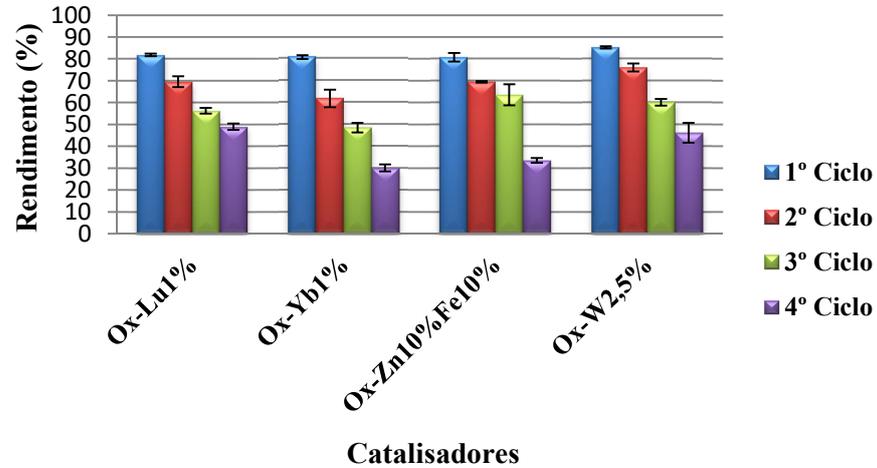
Um importante parâmetro para avaliar a reutilização, recuperação e tempo de vida dos catalisadores é a estabilidade (YADAV; SINGH; SHARMA, 2017). No primeiro procedimento, sem a calcinação dos catalisadores (Figura 13), observou-se considerável queda de 50 a 60% no rendimento do biodiesel etílico do 1º ciclo para o 2º ciclo com os quatro catalisadores heterogêneos utilizados nas reações de transesterificação. Uma possível razão para este declínio no desempenho do catalisador é o bloqueio dos sítios ativos do catalisador pelos subprodutos da reação de transesterificação (DE LUNA et al.,2017).



Fonte: Elaborado pela autora.

No segundo procedimento empregando a calcinação, os catalisadores foram usados em quatro sucessivas reações e a redução média do rendimento de biodiesel entre o 1º e o 2º ciclo foi 15%, do 2º para o 3º de 17,6% e do 3º para o 4º de 30,6%.

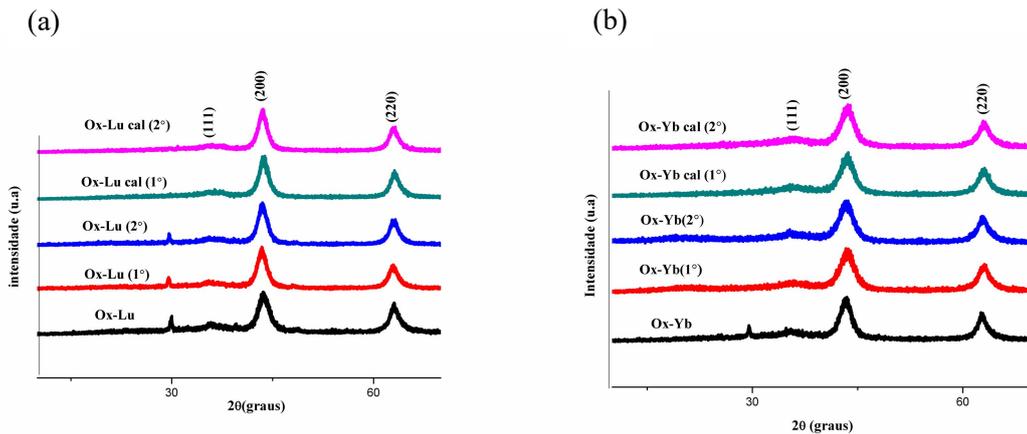
Figura 14 - Reuso dos catalisadores para a produção de biodiesel (2º procedimento)



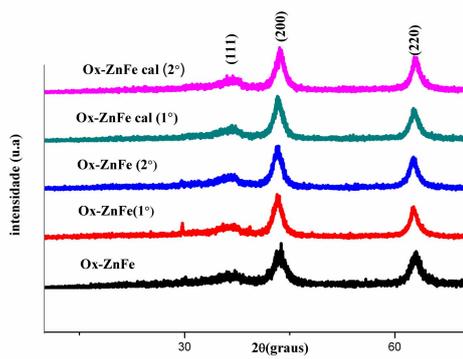
Fonte: Elaborado pela autora.

A redução no rendimento de biodiesel durante os ciclos é maior quando não há a calcinação do catalisador. Com o objetivo de explicar esta diferença entre os dois procedimentos, análises de difração de raios X (DRX) (Figura 15) e de espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR) (Figura 16) foram realizadas nos catalisadores do 1º e 2º ciclo.

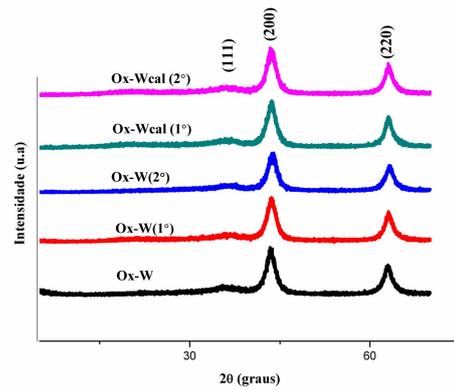
Figura 15 - Difratoograma dos catalisadores: (a) Ox-Lu1%; (b) Ox-Yb1%; (c) Ox-Zn10%Fe10% e (d) Ox-W2,5%.



(c)



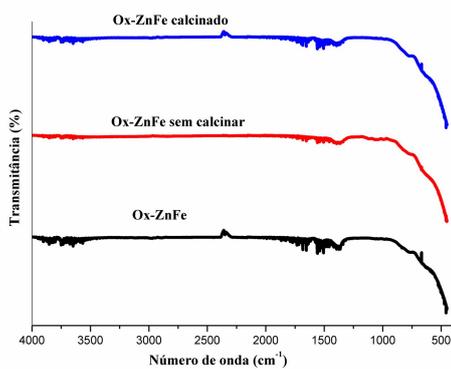
(d)



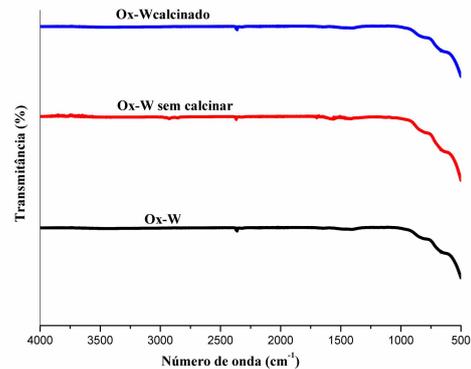
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 16 - Espectros no infravermelho dos catalisadores: (a) Ox-Zn10%Fe10% e (b) Ox-W2,5%

(a)



(b)



Fonte: Elaborado pela autora

Observou-se que não houve mudança na estrutura dos catalisadores durante o processo de reuso dos catalisadores. Provavelmente, a diferença nos rendimentos entre os dois procedimentos é que no tratamento a alta temperatura, as impurezas orgânicas residuais presentes na superfície do catalisador foram eliminadas (YADAV; SINGH; SHARMA, 2017).

6. CONCLUSÃO

Foram investigados os efeitos da temperatura, tempo de reação, massa de catalisador e razão molar etanol/óleo no rendimento de biodiesel etílico produzido pela reação de transesterificação dentro de modelo matemático com planejamento experimental e análise por superfície de resposta, visando à determinação de parâmetros ótimos de reação para quatro materiais (Ox-Lu1%, Ox-Yb1%, Ox-Zn10%Fe10% e Ox-W2,5%). Os resultados do primeiro planejamento indicaram que nem todas as variáveis foram significativas no rendimento do biodiesel etílico. Neste planejamento o efeito linear foi o de maior contribuição para todos os modelos, a massa de catalisador o fator mais significativo e com efeito positivo sobre o rendimento de biodiesel.

Um segundo planejamento experimental foi realizado e os parâmetros massa de catalisador e temperatura de reação tiveram valores estabelecidos e foram investigados os fatores tempo de reação e razão molar etanol/óleo. O efeito quadrático foi o de maior contribuição em todos os modelos, o fator etanol/óleo o mais significativo e com efeito antagônico sobre o rendimento de biodiesel. A etapa de otimização e a validação dos modelos matemáticos foram realizadas com sucesso. O maior rendimento de biodiesel etílico obtido utilizando as variáveis otimizadas foi com o catalisador Ox-Yb1% de 83,8% a 15,5 horas e razão molar etanol/óleo de soja 37/1.

Dois procedimentos foram estudados na etapa de reuso do catalisador, o segundo procedimento no qual os catalisadores foram calcinados se mostrou mais eficiente, apresentando uma menor redução no rendimento da reação entre um ciclo e outro.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, SHYS., HANAPI, NHM., AZID, A., UMAR, R., JUAHIR, H., KHATOON, H., ENDUT, A. A Review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.70, p.1040-1051, 2017.
- ALLMANN, R. The crystal structure of pyroaurite. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 24,n. 7, p. 972–977, 1968.
- ALVAREZ, M.G., CHIMENTAO, R.J., FIGUERAS, F., MEDINA, F. Tunable basic and textural properties of hydrotalcite derived materials for transesterification of glycerol. **Applied Clay Science**, v.58, p. 16-24, 2012.
- ANTUNES, W.M., VELOSO, C.D.O., HENRIQUES, C.A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today**, v. 133, n.1, p.548–554, 2008.
- ARANSIOLA, E. F., OJUMU, T. V., OYEKOLA, O. O., MADZIMBAMUTO, T. F., IKHUMOREGBE, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 276–297, 2014.
- ARANSIOLA, E., BETIKU, E., LAYOKUN, S., SOLOMON, B. Production of biodiesel by transesterification of refined soybean oil. **IJBACS**, v.4, n.2, p. 391-399, 2010.
- ARAÚJO, P.W., BRERETON, R.G. Experimental design II. Optimization. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v.15, n.2, p. 63-70, 1996.
- ATADASHI, I. M., AROUA, M. K., ABDUL AZIZ, A. R., SULAIMAN, N. M. N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 14–26, 2013.
- BARAHUIE, F., HUSSEIN, M.Z., GANI, S.A., FAKURAZI, S., ZAINAL, Z. Synthesis of protocatechuic acid–zinc/aluminium–layered double hydroxide nanocomposite as anticancer nanodelivery system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 221, p. 21–31, 2015.
- BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–977, 2008.
- BIRGUL, Z.K., AHMET, A. Layered double hydroxides – multifunctional nanomaterials. **Chemical Papers**, v.66, p. 1–10, 2012.
- BROWN, S.D., TAULER, R., WALCZAK, B., **Comprehensive Chemometrics: Chemical and Biochemical Data Analysis**, vol 1, 1ª ed., Elsevier: Amsterdam, 2009.
- BRUNS, R.E., SCARMINIO, I.S., NETO, B.B. **Statistical Design –Chemometrics**, Elsevier, Amsterdam, 2006
- CANTRELL, D.G., GILLIE, L.J., LEE, WILSON, A.F., K. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 287, p. 183–190, 2005.
- CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p. 173–301, 1991.
- CETINKAYA, M., KARAOSMANOGLU, F. Optimization of base- catalyzed transesterification reaction of used cooking oil. **Energy Fuel**, v.18, n.6, p.1888-1895, 2004.

- 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.
- CHAKRABARTI, A., SHARMA, MM. Cationic ion exchange resins as catalyst. **Reactive and Functional Polymers**, v. 20, p. 1–45, 1995.
- CHEBOUT, R., TICHIT, D., LAYRAC, G., BARAMA, A., COQ, B., COTA, I., RANGEL, E.R., MEDINA, F. New basic catalysts obtained from layered double hydroxides nanocomposites, **Solid State Sciences**, v.12, p. 1013–1017, 2010.
- CHOI, S.-J., OH, J.-M, CHOY, J.-H. Anticancer drug-layered hydroxide nanohybrids as potent cancer chemotherapy agents, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, p. 1528–1532, 2007.
- CHORKENDORFF, I., NIEMANTSVERDIET, JW. **Concepts of modern catalysis and kinetics**. 2nd ed. Germany: Wiley-VCH; [Revised and Enlarged Edition], 2007.
- CHOUHAN, APS., SARMA, AK. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: a comprehensive review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v.15, p.4378–4399, 2011.
- CLIMENT, M.J., CORMA, A., DE FRUTOS, P., IBORRA, S., NOY, M., VELTY, A., CONCEPCIÓN, P. Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid-base. **Journal Catalysis**, v. 269, p. 140-149, 2010.
- COELHO, A.; PERRONE, O. M.; GOMES, E.; et al. Mixed metal oxides from sucrose and cornstarch templated hydrotalcite-like LDHs as catalysts for ethyl biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 532, p. 32–39, 2017.
- CONTEROSITO, E.; GIANOTTI, V.; PALIN, L.; et al. Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques. **Inorganica Chimica Acta**, v. 470, p. 36–50, 2018. Elsevier B.V.
- CORDEIRO, C. S.; ROSA, F.; WYPYCH, F.; RAMOS, P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v.34, n.3, p.477-486, 2011.
- CORMA, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 216, p.298–312, 2003.
- CREPALDI, E.L., VALIM, J.B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações, **Química Nova**, v. 21, n.3, p. 300-311, 1998.
- CREPALDI, E.L., PAVAN, P.C., VALIM, J.B. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.11, p. 64-70, 2000.
- DE LUNA, MDG.,CUASAY, JL.,TOLOSA, NC., CHUNG, T-W. Transesterification of soybean oil using a novel heterogeneous base catalyst: Synthesis and characterization of Napumice catalyst, optimization of transesterification conditions, studies on reaction kinetics and catalyst reusability. **Fuel**, v.209, p. 246-253, 2017.
- DE SOUZA ROSSI, J., PERRONE, O. M., et al. Effect of lanthanide ion doping on Mg-Al mixed oxide as active acid-base catalysts for fatty acid ethyl ester synthesis. **Renewable Energy**, v.133, p. 367-372, 2019.

- DEEBEK, R. et al. Ni-Al hydrotalcite-like material as the catalyst precursors for the dry reforming of methane at low temperature. **Comptes Rendus Chimie**, v.18, n.11, p.1205–1210, 2015.
- DEMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. **Energy Conversion and Management**, v.49, n.1, p.125-130, 2008.
- DI COSIMO, J.I., DIEZ, V.K., XU, M., IGLESIA, E., APESTEGUIA, C.R. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. **Journal Catalysis**, v.178, p. 449-510, 1998.
- DUAN, X., EVANS, D.G. Layered double hydroxides, in: **D.M.P. Mingos (Ed.), Structure and Bonding**, Springer, p. 234, 2006.
- ENDALEW, AK., KIROU, Y., ZANZI, R. Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO). **Energy**; v.36, n.5, p.2693-2700, 2011.
- EVANS, D.G., SLADE, R.C.T. Layered double hydroxides. In: **Structure and Bonding**. Vol. 119. Springer, Berlin, Germany, p. 1–87, 2006.
- EVANS, D.G., DUAN, X. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine, **Chemical Communications**, p. 485–496, 2006.
- FORANO, C., COSTANTINO, U., PRÉVOT, V., TAVIOT GUEHO, C. Layered double hydroxides (LDH), in: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), **Handbook of Clay Science**, 2nd edition. Part A: Fundamentals, Developments in Clay Science, vol. 5. Elsevier, Amsterdam, p. 745–782, 2013.
- FRAILE, J.M., GARCÍA, N., MAYORAL, J.A., PIRES, E., ROLDÁN, L. **Applied Catalysis A: General**, v. 364, p. 87–94, 2009.
- FRASCARI, D.; ZUCCARO, M.; PINELLI, D.; PAGLIANTI, A. A pilot-scale study of alkali-catalyzed sunflower oil transesterification with static mixing and with mechanical agitation. **Energy Fuel**, v.22, n.3, p.1493-1501, 2008.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.92, n.5, p. 405-416, 2001.
- GABBOTT, P. **Principles and applications of thermal analysis**. Wiley; 2008.
- GARCÍA-SANCHO, C., MORENO-TOST, R., MÉRIDA-ROBLES, J.M., SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J., JIMÉNEZ-LÓPEZ, A., MAIRELES-TORRES, P. Esterification of glycerol to polyglycerols over MgAl mixed oxides. **Catalysis Today**, v.167, p. 84-90, 2011.
- GILMOUR, S.G. Response surface designs for experiments in bioprocessing. **Biometrics**, v. 62, p. 323, 2006.
- GOMES, J. F. P.; PUNA, J. F. B.; GONÇALVES, L. M.; BORDADO, J. C. M. Study on the use of MgAl hydrotalcites as solid heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy**, v. 36, n. 12, p. 6770–6778, 2011.
- GU, Z., ATHERTON, J.J., XU, Z.P. Hierarchical layered double hydroxide nanocomposites: structure, synthesis and applications. **Chemical Communications**, v.51, p. 3024–3036, 2015.
- GUO, F., FANG, Z., XU, C.C., SMITH, R.L. Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels. **Progress in Energy Combustion Science**, v. 38, p. 672–690, 2012.

- GUPTA, J., AGARWAL, M., DALAI, AK. Optimization of biodiesel production from mixture of edible and nonedible vegetable oils. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 8, p.112-120, 2016.
- HELWANI, Z., OTHMAN, MR., AZIZ, N., FERNANDO, WJN., KIM J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. **Fuel Process Technology**, v.90, n.12, p.1502-1514, 2009.
- HU, J.L., GAN, M.Y., ZHANG, L., MA, J., XIE, S., F.F, XU., J.Y, ZHENG., X.Y, SHEN., H, YIN. Preparation and enhanced properties of polyaniline/grafted intercalated ZnAl-LDH nanocomposites, **Applied Surface Science**, v.328, p. 325–334, 2015.
- HWA, S., GOTO, M., TAUFIQ-YAP, YH. Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil with Ca and La mixed oxide catalyst in near supercritical methanol conditions. **Journal Supercritical Fluids**, v.104, p.243-250, 2015.
- ISLAM, A., HUI, Y. Synthesis and characterization of millimetric gamma alumina spherical particles by oil drop granulation method. **Journal of Porous Materials**, v.19, p.807-817, 2012.
- JAIN, S., SHARMA, M. Kinetics of acid base catalyzed transesterification of *Jatropha curcas* oil. **Bioresource Technology**, v.101, n.20, p.7701-7706, 2010.
- KIM, B. K.; GWAK, G. H.; OKADA, T.; OH, J. M. Effect of particle size and local disorder on specific surface area of layered double hydroxides upon calcination-reconstruction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 263, n. April, p. 60–64, 2018. Elsevier Inc.
- KIM, T.-H., KIM, H.-J., CHOI, A.-J., CHOI, H.-J., OH, J.-M. Hybridization Between natural extract of *Angelica gigas* Nakai and inorganic nanomaterial of layered double hydroxide via reconstruction reaction, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v.16, n.1, p.1138–1145, 2016.
- KNOTHE, G., VAN GERPEN, J. KRAHL, J., EDITORS. **The biodiesel handbook**. Urbana, IL: AOCS Press; 2010.
- KOWALIK, P., KONKOL, M., KONDRACKA, M., PRÓCHNIAK, W., BICKI, R., WIERCIOCH, P. Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor – in situ XRD studies, **Applied Catalysis A: General**, v. 339, p. 464–465, 2013.
- KUMAR TIWARI, A., KUMAR, A., RAHEMAN, H. Biodiesel production from *jatropha* oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: an optimized process. **Biomass Bioenergy**, v. 31, n.8, p.569-575, 2007.
- KUTLU, B., BOLDT, A., JEHNICHEN, D., WAGENKNECHT, U., HEINRICH G. PANI-LDH prepared by polymerization-adsorption method and processing to conductive compounds. **Applied Clay Science**, v.72, p. 91–95, 2013.
- KWON, E.E., KIM, S., JEON, Y.J., YI, H., Biodiesel production from sewage sludge: new paradigm for mining energy from municipal hazardous material. **Environmental Science & Technology**, v.46, n.18, p.10222-10228, 2012.
- LEUNG, Denis., GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v.87, n.10, p.83-89, 2006.
- LIU, Q. et al. The application of Zr incorporated Zn-Al dehydrated hydrotalcites as solid base in transesterification. **Catalysis Today**, v. 234, p.161–166, 2014.

- LIU, L., WEN, Z. CUI, G. Preparation of Ca/Zr mixed oxide catalysts through a birch-templating route for the synthesis of biodiesel via transesterification. **Fuel**, v.158, p.176–182, 2015.
- LIU, Z. et al. Thermochemical Application of thermogravimetry and differential scanning calorimetry for the evaluation of CO₂ adsorption on chemically modified adsorbents. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v.602, p.8–14, 2015.
- LOPEZ, T., BOSCH, P., ASOMOZA, M., GÓMEZ, R., RAMOS, E. DTA-TG and FTIR spectroscopies of sol-gel hydrotalcites: aluminum source effect on physicochemical properties. **Materials Letters**, v.31, p.311-316, 1997.
- LU, L., SUN, P., GU, Z., DU, H., PANG, X., TAO, X., XU, R., XU, L. Removal of chloride ion from aqueous solution by ZnAl-NO₃ layered double hydroxides as anion-exchange. **Journal of Hazardous Materials**, v.161, p.1444-1449, 2009.
- LUDVÍKOVÁ, J., JIRÁTOVÁ, K. & KOVANDA, F. Mixed oxides of transition metals as catalysts for total ethanol oxidation. **Chemical Papers**, v.66, p.589-597, 2012.
- MA, F., HANNA, MA. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, n.1, p.1-15, 1999.
- MACAIRA, J., SANTANA, A., RECASENS, F., ANGELES LARRAYOZ, M. Biodiesel production using supercritical methanol/carbon dioxide mixtures in a continuous reactor. **Fuel**, v.90, p.2280-2288, 2011.
- MACALA, G., ROBERTSON, A., JOHNSON, C., DAY, Z., LEWIS, R., WHITE, M., A. FORD, IRETSKII, P. Transesterification Catalysts from Iron Doped Hydrotalcite-like Precursors: Solid Bases for Biodiesel Production. **Catalysis Letters**, v. 122, p. 205–209, 2008.
- MANCINI, M.; COELHO, A.; PERRONE, O. M.; THOMEIO, J. C.; BOSCOLO, M. Óxidos metálicos derivados de materiais tipo hidrotalcitas contendo Ga³⁺ como catalisadores para síntese de biodiesel etílico. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 528–533, 2017.
- MANSIR, N.; TAUFIQ-YAP, Y.H.; RASHID, U.; LOKMAN, I.M. Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 171–182, 2017. Elsevier Ltd.
- MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; BUYDENS, J. M. C.; JONG, S.; LEWIS, P. J.; SMEYERS-VERBERKE, J.; **Handbook of Chemometrics and Qualimetrics**, 1st ed., Elsevier: Amsterdam, 1997.
- MENEGHETTI, S.M.P., MENEGHETTI, M.R., BRITO, Y.C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Rev. Virtual Química**, v.5, n.1, p.63-73, 2013.
- MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 172–186, 2018. Elsevier.
- MITTELBAACH, M.; REMSCHMIDT, C. **Biodiesel – the comprehensive handbook**, 2004.
- MIYATA, S. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition, **Clays and Clay Minerals**, v.28, p.50–56, 1980.
- MOKHTAR, M., INAYAT, A., OFILI, J., SCHWIEGER, W. Thermal decomposition, gas phase hydration and liquid phase reconstruction in the system Mg/Al hydrotalcite/mixed oxide: a comparative study, **Applied Clay Science**, v.50, p.176–181, 2010.

- NGAMCHARUSSRIVICHAI, C., TOTARAT, P., BUNYAKIAT, K. Ca and Zn Mixed Oxide as a Heterogeneous Base Catalyst for Transesterification of Palm Kernel Oil. **Applied Catalysis A: General**, v.341, p.77–85, 2008.
- NIZAH, M.R., TAUFIQ-YAP, Y.H., RASHID, U., TEO, S.H., NUR, Z.S., ISLAM, A. Production of biodiesel from non-edible *Jatropha curcas* oil via transesterification using Bi_2O_3 - La_2O_3 catalyst. **Energy Conversion and Management**, v.88, p.1257-1262, 2014.
- NOGUEIRA, K.A.B., J.A, CECILIA SANTOS, S.O., AGUIAR, J.E., VILARRASA-GARCÍA, E., RODRÍGUEZ- CASTELLÓN, E., AZEVEDO, D.C.S., SILVA JR., I.J. Adsorption behavior of bovine serum albumin on Zn-Al and Mg-Al layered double hydroxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.80, p.748-758, 2016.
- NOUREDDINI, H., GAO, X., PHILKANA, R. Immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. **Bioresource Technology**, v.96, p.769-777, 2005.
- NOVAES, C. G. ; YAMAKI, R. T. ; PAULA, V. F. DE; et al. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta -Parte I: Variáveis de Processo Optimization of Analytical Methods Using Response Surface Methodology – Part I: Process Variables. **Revista Virtual Química**, v. 9, n. 3, p. 1184-1215, 2017.
- 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. **Vibrational Spectroscopy**, v. 27, n. 1, p. 75–88, 2001.
- PRESCOTT, H.A., LI, Z.-J., KEMNITZ, E., TRUNSCHKE, A., DEUTSCH, J., LIESKE, H., AUROUX, A. Application of calcined Mg-Al hydrotalcites for Michael additions: an investigation of catalytic activity and acid-base properties. **Journal of Catalysis**, v. 234, n. 1, p. 119-130, 2005.
- RADHA, S., PRASANNA, S. V. & KAMATH, P. V. Polytype Selection by Intercalated Anions: Design and Synthesis of the 3R_2 Polytype of the Layered Double Hydroxide of Zn and Al. **Crystal Growth Design**, v. 11, p.2287– 2293, 2011.
- RIVES, V., KANNAN, S. Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing Cu^{2+} , Ni^{2+} and Al^{3+} . **Journal of Materials Chemistry**, v.10, p.489 – 495, 2000.
- RIVES, V. Layered Double Hydroxides: Present and Future. **Nova Science Publishers**, New York, NY, USA, 2001
- S.S, L.S. et al. Heteronuclear nanoparticles supported hydrotalcites containing Ni(II) and Fe(III) stable photocatalysts for Orange II degradation. **Applied Clay Science**, v.133, p.641– 649, 2016.
- SAJJADI, B.; RAMAN, A. A. A.; ARANDIYAN, H. A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 63, p. 62–92, 2016.
- SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS, RM. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemistry Society**, v.9, p.199-210, 1998.
- SEM WAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2151–2161, 2011. Elsevier Ltd.
- SERRANO-LOTINA, A., RODRÍGUEZ, L., MUNOZ, G., MARTIN, A.J., FOLGADO, M.A., DAZA, L. Biogas reforming over La-NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like

structure: influence of calcination temperature, **Catalysis Communications**, v.12, n.11, p. 961–967, 2016.

SHARMA, MM. Some novel aspects of cationic ion-exchange resins as catalysts. **Reactive and Functiona Polymers**, v.26, p.3–23, 1995.

SHUMAKER, J.L., CROFCHECK, C., TACKETT, S.A., SANTILLAN-JIMENEZ, E., MORGAN, T., JI, M, Y., CROCKER, M., TOOPS, T.J. Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.82, p.120–130, 2008.

SILVA, G.F., CASTRO, M.S., SILVA, J.S., MENDES, J.S., FERREIRA, A.L.O. Simulation and optimization of biodiesel production by soybean oil transesterification in non- ideal continuous stirred-tank reactor. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 8, p.1–20, 2010.

SILVEIRA, G.; TARLEY, C. R. T. Determinação turbidimétrica do antidepressivo amitriptilina em sistema FIA explorando a formação do par iônico com lauril sulfato de sódio. **Química Nova**, v.31, p.1653-1659, 2008.

TANAKA ,Y., OKABE, A., ANDO, S. Method for the preparation of a lower alkyl ester of fatty acids. **US Patent**, v.4, p.303–590, 1981

TARLEY, C. R. T.; SILVEIRA, G.; SANTOS, W. N. L.; MATOS, G. D.; SILVA, E. G. P.; BEZERRA, M. A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S. L. C. Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. **Microchemical Journal**, v.92, p. 58-67, 2009.

TAUFIQ-YAP, YH., HWA, S., RASHID, U., ISLAM, A., ZOBIR, M. Transesterification of Jatropha curcas crude oil to biodiesel on calcium lanthanum mixed oxide catalyst: effect of stoichiometric composition. **Energy Conversion and Management**, v.88, p,1290-1296, 2014.

TAYLOR, H.F.W. Segregation and cation-ordering in Sjögrenite and Pyroaurite. **Mineralogical Magazine**, v.37, p. 338–342, 1969.

TEODORESCU, F. et al. Addition of alcohols to acrylic compounds catalyzed by Mg-Al Ldh. **Catalysis Letters**, v.144, n.1, p.117–122, 2014.

THEISS, F. L.; AYOKO, G.A.; FROST, R.L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods - A review. **Applied Surface Science**, v. 383, p. 200–213, 2016. Elsevier B.V.

TICHIT, D., LUTIC, D., COQ., B., DURAND, R., TEISSIER, R. The aldol condensation of acetaldehyde and heptanal on hydrotalcite-type catalysts. **Journal of Catalysis**, v.219, p.167–175, 2003.

TIEN THAO, N. & KIM HUYEN, L.T. Catalytic oxidation of styrene over Cu-doped hydrotalcites. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p.840–850, 2015.

VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v.41, p.53-71, 1998.

VAN BEKKUM, H., JACOBS, PA., FLANIGEN, EM., JANSEN, JC. Introduction to zeolite science and practice, **Elsevier Science**, v. 137, 2001.

VIEIRA, S., HOFFMAN, R., **Estatística Experimental**, Atlas, São Paulo, 1989.

- VYAS, A.P., VERMA, J.L., SUBRAHMANYAM, N. Effects of molar ratio, alkali catalyst concentration and temperature on transesterification of jatropha oil with methanol under ultrasonic irradiation, **Advances in Chemical Engineering and Science**, v.1, p.45-50, 2011
- XIONG, P. et al. Chemometrics and intelligent laboratory systems materials design and control synthesis of the layered double hydroxide with the desired basal spacing. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.144, p.11–16, 2015.
- WANG, X., LIU, X., ZHAO, C., DING, Y., XU, P. Biodiesel production in packed-bed reactors using lipase-nanoparticle biocomposite. **Bioresource Technology**, v.102, p.6352-6355, 2011.
- WANG, X., ZHOU, S., XING, W., YU, B., FENG, X., L. SONG, Y. HU. Self-assembly of Ni-Fe layered double hydroxide/graphene hybrids for reducing fire hazard in epoxy composites, **Journal of Materials Chemistry A**, v.1, p. 4383–4390, 2013.
- YADAV, M., SINGH, V., SHARMA, YC. Methyl transesterification of waste cooking oil using a laboratory synthesized reusable heterogeneous base catalyst: Process optimization and homogeneity study of catalyst. **Energy Conversion and Management**, v.148, p. 1438-1452, 2017.
- YAN, K., XIE, X., LI, J., WANG, X., WANG, Z. J. Preparation, Characterization, and Catalytical Application of MgCoAl-Hydrotalcite-Like Compounds . **Journal of Natural Gas Chemistry**, v.16. p.371-376, 2007.
- YAN, S., SALLEY, SO., NG, KYS. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.353, p. 203–212, 2009.
- YANG, W., KIM, Y., LIU, P.K.T., SAHIMI, M., TSOTSIS, T.T. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide, **Chemical Engineering Science**, v.57, p. 2945–2953, 2002.
- YIN, X.L., MA, H., YOU, Q.H., WANG, Z.B., CHANG, J.K. Comparison of four different enhancing methods for preparing biodiesel through transesterification of sunflower oil, **Applied Energy**, v.91, p.320-325, 2012.
- ZHAO, D., BAI, Z., ZHAO, F. Preparation of Mg/Al-LDHs intercalated with dodecanoic acid and investigation of its antiwear ability, **Materials Research Bulletin**, v.47, p. 3670–3675, 2012.

TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

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

São José do Rio Preto, 12/06/2019.

Daniela Correa de Oliveira Lisboa