



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

Cibele Favoreto dos Santos

Síntese de hidrotalcitas com amido de milho acidificado por ozônio como
precursores de catalisadores para produção de biodiesel étílico.

São José do Rio Preto

2018

Cibele Favoreto dos Santos

Síntese de hidrotalcitas com amido de milho acidificado por ozônio como precursores de catalisadores para produção de biodiesel etílico.

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

Financiadora: CNPq– Proc.. 380762/2016-1.

Orientador(a): Prof. Dr. Mauricio Boscolo

São José do Rio Preto

2018

Santos , Cibele Favoreto dos.

Síntese de hidrotalcitas com amido de milho acidificado por ozônio como precursores de catalisadores para produção de biodiesel etílico. / Cibele Favoreto dos Santos. -- São José do Rio Preto, 2018
80 f. : il., tabs.

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

1. Química. 2. Biodiesel. 3. Biocombustível. 4. Hidróxidos. 5. Catálise heterogênea. 6. Amido de milho. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 620.91

Cibele Favoreto dos Santos

Síntese de hidrotalcitas com amido de milho acidificado por ozônio como precursores de catalisadores para produção de biodiesel etílico.

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

Comissão Examinadora

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

Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto
USP – São Carlos - SP

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

São José do Rio Preto
23 de Maio de 2018

Longe se vai
Sonhando demais
Mas onde se chega assim?
Vou descobrir
O que me faz sentir
Eu, caçador de mim

Milton Nascimento

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo amor incondicional;

A minha família de criação, por todo carinho e em especial aos meus anjos celestiais, minha mãe Rosa e Vó Dylia;

Ao Jairo pelo suporte, carinho e companheirismo nessa etapa da minha vida;

As meninas da república Chuveiro Velho pelo laço de amizade criado que me impulsionou nessa reta final;

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

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

Aos membros da banca de qualificação pelo aceite em participar, contribuindo para a correção desta dissertação;

Aos amigos do laboratório em especial Bianca, Daniele, Gustavo, Julieth, Jorge, Marcos, Marcelo, Olavo e Pamela pela amizade, paciência e companheirismo fazendo do mestrado um trabalho prazeroso e divertido;

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

Ao Centro de Microscopia e Microanálise do UNESP/Ilha Solteira;

Ao CNPq pela bolsa concedida no primeiro ano de mestrado (Proc.380762/2016-1);

Aos meus colegas Carolina, Débora e Pedro da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária EMBRAPA/AGROENERGIA, pelas mensagens de apoio durante essa jornada;

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

RESUMO

Pesquisa destinada a melhorar e gerar rotas de produção de biocombustíveis como fonte alternativa a combustíveis derivados do petróleo está se tornando mais frequente. Nesta área, desenvolver novas técnicas que facilitem, ou ajudem a otimizar processos como a transesterificação de óleos vegetais ganham espaço no meio científico. Óxidos provenientes de materiais semelhantes a hidrotalcitas pertencentes à família de argilas aniônicas foram estudados recentemente como um substituinte para catalisadores básicos na síntese de biodiesel. Para testar estes catalisadores, a síntese de materiais de hidrotalcita como (HDLs) com fórmula molecular $Mg_xXAl_y (CO_3)(OH)_{16}.4H_2O$ em diferentes proporções x / y foi realizada com substituição total de Na_2CO_3 por amido de milho e amido de milho acidificado pelo ozono. A síntese dos HDLs foi realizada pelo método de coprecipitação e os materiais secados pela técnica de pulverização e para gerar os óxidos estes precursores foram calcinados a 450 e 600 °C . A caracterização do HDLs foi realizada por difração de raios-X (XRD), espectroscopia vibracional (ATR-FTIR) e decomposição térmica (TGA) e dos óxidos por XRD, BET, adsorção de CO_2 (basicidade) e n-butilamina (acidez) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As reações de transesterificação foram processadas por 12 horas a 120 ° C na proporção molar de óleo de soja /etanol (1/20) com 20% (m / m) de catalisador em relação à massa, e os produtos foram quantificados por GC-FID. Com a introdução de amido de milho ou amido de milho acidificado no sólido, características físico-químicas típicas de HDLs foram alteradas com base nos dados obtidos das caracterizações. Foi observado o aumento nas áreas superficiais dos óxidos ($800m^2 g^{-1}$) e nas propriedades de acidez e basicidade. Nos testes iniciais o precursor sem a presença de amido (3:1 Mg:Al) alcançou 36,1% de conversão. Embora o melhor resultado de conversão tenha sido alcançado a partir do sólido sem amido de milho, existe uma correlação interessante entre as atividades catalíticas e as propriedades físico-químicas dos sólidos com os materiais modificados e seus respectivos homólogos. Estudos suplementares buscando melhorar o rendimento destes óxidos foram realizados resultando com resultados próximos a 50% de rendimento de biodiesel.

Palavras Chaves: Biodiesel etílico, hidrotalcita, hidróxido duplos lamelares, amido de milho, catálise heterogênea.

ABSTRACT

Research to improve biofuel production routes as an alternative source of petroleum-derived fuels has been matter of recent efforts. In this area, developing new techniques that facilitate or help optimize processes such as transesterification of vegetable oils have been gaining attention. Oxides from hydrotalcite-like materials belonging to the anionic clays family were recently studied as substitute for basic catalysts in the synthesis of biodiesel. In order to test these catalysts, the synthesis of hydrotalcite materials (HDLs) with molecular formula $Mg_xAl_y(CO_3)(OH)_{16.4}H_2O$ in different x/y ratios was carried out with total substitution of Na_2CO_3 by corn starch and corn starch acidified by ozone. The synthesis of the HDLs was performed by the coprecipitation method and the materials dried by the spray technique and the oxides generated by calcination at 450 and 600 °C. The characterization of HDLs was performed by XRD, vibration spectroscopy (ATR-FTIR) and thermal decomposition (TGA) and the oxides by XRD, BET, CO_2 adsorption (basicity) and n-butylamine (acidity), and scanning electron microscopy (SEM). The transesterification reactions were carried out for 12 hours at 120 °C in 1/20 molar ratio of soybean / ethanol with 20% (w/w) of catalyst and the products were quantified by GC-FID. With the introduction of corn starch or acidified maize starch into the solid, typical physico-chemical characteristics of HDLs were successfully modified based on the characterization data. It was observed the increase in the surface areas of the oxides ($800\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) and in the acidity and basicity properties. In catalytic assays the precursor without the presence of starch (3:1 Mg:Al) reached 36.1% conversion. Although the best conversion result has been achieved from the solid without cornstarch, there is an interesting correlation between the catalytic activities and the physico-chemical properties of the solids with the modified materials and their respective counterparts. Further studies to improve the yield of these oxides were performed resulting in results close to 50% biodiesel yield.

Keywords: *Ethyl biodiesel, Bioenergy, Hydrotalcite, Layered double hydroxides, Corn starch, Heterogeneous catalysis.*

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

a	Média da distância entre os cátions
AACC	American Association of Cereal Chemists
AGEITEC	Agência Embrapa de Informação Tecnológica
_Am	Materiais sintetizados com amido de milho comercial
_AmOx	Materiais sintetizados com amido de milho oxidado
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APROBIO	Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil
ASTM	American Society for Testing and Materials
B100	Refere se ao biodiesel puro
c	Distância das intercamadas
_CM	Coprecipitação: titulante; solução de íons metálicos e material macerado
_CS	Coprecipitação: titulante; solução de íons metálicos e material pulverizado
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
d	Índices de Miller
D	Tamanho médio dos cristalitos
FAME	Fatty acid methyl esters
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy (Espectrofotometria no infravermelho por reflectância total atenuada)
GC-FID	Gas Chromatography - Flame Ionization Detector (Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama)
HDL	Hidróxido duplo lamelar
HT	Hidrotalcita
_IM	Coprecipitação: titulante solução de contra íons e material macerado
_IS	Coprecipitação: titulante solução de contra íons e material pulverizado
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Varredura)
OMPs	Óxidos Mistos Porosos
SBET	Área superficial específica pelo método Brunauer, Emmet e Teller
TGA	Thermogravimetric Analysis (Análise Termogravimétrica)
u.a.	Unidade arbitrária
XRD	X-ray Diffraction (Difração de Raios X)
⊙	Ângulo de difração (Teta)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação geral de transesterificação de um triacilglicerídeo.....	22
Figura 2. Processo de transesterificação por catálise ácida.....	28
Figura 3. Reação de transesterificação por catálise alcalina	29
Figura 4. Transesterificação por catálise heterogênea com sítios alcalinos.....	31
Figura 5. Transesterificação por catálise heterogênea com sítios ácidos.....	31
Figura 6. Estrutura do sistema hexagonal dos HDLs e o arranjo dos cátions e ânions.....	32
Figura 7. Esquemática dos possíveis tipos para os hidróxidos duplos lamelares.....	33
Figura 8. Representação esquemática da superfície dos óxidos mistos porosos.....	35
Figura 9. Estrutura do amido: amilose e amilopectina.....	36
Figura 10. Identificação Espectros no infravermelho - FTIR-ATR.....	47
Figura 11. Difratoformas de raios X do material pulverizado.....	49
Figura 12. Difratoformas de Raios X dos OPMs calcinados a 450 °C	51
Figura 13. Primeira derivada das curvas de TGA	52
Figura 14. Micrografias eletrônica de varredura (MEV) dos OPMs.....	55
Figura S 1. Fluxograma da síntese dos precursor (HDLs) por coprecipitação.....	61
Figura S 2. Espectroscopia por infravermelho dos materiais dos materiais macerados e pulverizados.....	62
Figura S 3. Difratoforma de raio X dos materiais de referências e modificados com amido de milho oxidado dos materiais macerados e pulverizados antes do processo de calcinação.....	63
Figura S 4. Difratoforma dos óxidos após o processo de calcinação a 450 °C.....	65
Figura S 5. Termograma (100 – 600 °C) dos materiais de referências e modificados com amido de milho	61
Figura S 6. Micrografias eletrônica de varredura (MEV) dos OPMs, calcinados a 450 °C A – Materiais macerados; B – Materiais Pulverizados.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais ácidos graxos que compõem matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.....	23
Tabela 2. Rendimento óleo em tonelada por hectare das principais oleaginosas do Brasil...	24
Tabela 3. Vantagens e desvantagens entre os álcoois de cadeias curtas utilizados na produção de biodiesel	26
Tabela 4. Dados estruturais dos precursores tipo hidrotalcitas.....	50
Tabela 5. Propriedades físicas dos óxidos oriundos dos HDLs com diferentes razões molares Mg+2:Al+3 e seus homólogos modificados.....	56
Tabela 6. Média do percentual de rendimento dos ésteres etílicos no primeiro e segundo ciclo de uso referente aos materiais calcinados a 450 e 600 °C.	58
Tabela S 1. Parâmetros de rede dos HDLs onde, a é a distância entre os cátions, c' distância intercamadas e D o tamanho dos cristalitos.....	64
Tabela S 2. Propriedades físicas dos Óxidos oriundos dos HDLs: área superficial específica, acidez, basicidade, rendimento de biodiesel.....	69

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Produção de biodiesel em milhões de m ³ dos principais produtores mundiais entre 2012 a 2017.....	21
Gráfico 2. Participação das matérias-primas na produção do biodiesel em percentual desde 2008 até 2017.....	25

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Quantificação dos grupos carboxílicos do amido oxidado	39
Equação 2. Quantificação dos grupos carbonílicos do amido oxidado	39
Equação 3. Parâmetros de rede cristalina (<i>a</i>) distancia entre os cátions metálicos	41
Equação 4. Parâmetros de rede cristalina (<i>c</i>) para picos bem definidos.....	41
Equação 5. Parâmetros de rede cristalina (<i>c</i>) célula unitária hexagonal	42
Equação 6. Equação de Debye-Scherrer para o cálculo do tamanho do cristalito	42
Equação 7. Equações utilizadas para os cálculos dos rendimentos dos ésteres produzidos a partir da reação de transesterificação	45

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. Biodiesel	19
2.1.1. Definição e nomenclaturas.	19
2.1.2. Histórico e desenvolvimento dos óleos vegetais como fonte de energia.	19
2.1.3. Produção Nacional de Biodiesel.....	20
2.2. Reação de transesterificação.....	22
2.2.1. Matéria - prima – Soja	23
2.2.2. Álcool: Rota etílica X metílica.	25
2.3. Catalisadores.....	27
2.3.1. Enzimática.	27
2.3.2. A catálise homogênea – Ácida e básica.....	28
2.3.3. Catálise Heterogênea.	30
2.4. Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) - hidrotalcitas.....	32
2.4.1. Composição Química dos HDLs.	34
2.4.2. Porosidade e Área Superficial Elevada.	34
2.5. Amido de milho e amido de milho oxidado.	35
2.6. Inserção de amido de milho oxidado via ozônio na síntese de hidrotalcitas.	37
3. OBJETIVO	37
3.1. Objetivo Geral.	37
3.2. Objetivos Específicos.	37
4. MATERIAL E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	38
4.1. Acidificação de Amido com Ozônio.	38
4.2. Caracterização Amido	38
4.2.1. Quantificação dos grupos carboxílicos do amido oxidado.....	38
4.2.2. Quantificação do teor da carbonila do amido oxidado.	38

4.3.	Reagentes utilizados nas sínteses do precursor hidrotalcita	40
4.4.	Síntese do Precursor do Tipo Hidrotalcita.....	40
4.5.	Caracterização dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) e seus respectivos óxidos.	41
4.5.1.	Espectrofotometria no infravermelho (FTIR-ATR)	41
4.5.2.	Difração de Raios X	41
4.5.3.	Análise termogravimétrica (TGA).....	42
4.5.4.	Basicidade dos óxidos catalisadores.....	43
4.5.5.	Acidez dos óxidos catalisadores	43
4.5.6.	Área Superficial Específica (BET)	44
4.5.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	44
4.6.	Ensaio Catalítico.....	44
4.7.	Método de Caracterização do Biodiesel	45
4.7.1.	Cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (GC-FID).....	45
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Amido de milho.....	45
5.1.1.	Acidificação do amido de milho por ozonólise.	46
5.2.	Caracterização dos materiais tipo hidrotalcita e seus respectivos óxidos	46
5.2.1.	FTIR- Espectroscopia na região do infravermelho: identificação dos grupos funcionais	46
5.2.2.	Difração de Raio X - Identificação das Fases Cristalinas.	49
5.2.3.	Decomposição térmica dos HDLs - TGA.....	52
5.2.4.	Microscopia de Varredura Eletrônica.....	55
5.2.5.	Acidez, Basicidade e S_{BET}	56
5.2.6.	Ensaio Catalítico dos Óxidos.	57
6.	CONCLUSÕES.....	59
7.	ESTUDOS EXTRAS	60
7.1.	Influência da solução titulante, pH e processo de secagem.....	60

7.2. Resultados e discussões	62
7.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho: identificação dos grupos funcionais.	62
7.2.2. Difração de Raio X - Identificação das Fases Cristalina.....	63
7.2.3. Decomposição térmica dos HDLs – TGA.....	66
7.2.4. Microscopia de Varredura Eletrônica.....	67
7.2.5. Acidez, basicidade, SBET e rendimento de biodiesel.....	68
8. CONCLUSÃO.....	70
9. REFERÊNCIAS	71
ANEXOS.....	80

1. INTRODUÇÃO GERAL

A Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil (APROBIO) projeta que até 2020 todo diesel produzido do petróleo tenha 20% de biodiesel (B100) em sua composição. Esse aumento se dá de forma gradual desde 2008, quando a adição de 2% ao diesel passou a ser obrigatória no Brasil (Lei 11.097/05) e posteriormente aumentou-se para 4% em 2009, 5% em 2010 e 7% em 2014.

Para produzir B100 a reação de transesterificação é considerada a rota sintética comercial mais viável por meio da catálise alcalina homogênea com hidróxido de sódio, óleo de soja e metanol (COSTA, 2011). Outras matérias-primas são empregadas em grande escala como a gordura de bovino (19%) e óleo de algodão (2,0%), mas é a soja (78%) que recebe destaque no setor industrial (CREMONEZ et al., 2015).

O catalisador citado, o hidróxido de sódio, é largamente adotado na transesterificação de óleos vegetais devido ao alto nível de conversão atingido e ao baixo custo (LOSSAU et al., 2015). Sua utilização, entretanto, possui duas importantes limitações: a formação de sabão pela neutralização dos ácidos graxos livres presente no óleo, e as etapas de purificação do biodiesel que são dificultadas devido ao caráter de dissolução das bases iônicas que acarretam na contaminação no produto final (RICO et al., 2015).

Catalisadores heterogêneos (óxidos mistos porosos) e biocatalisadores (lipases) são as alternativas mais promissoras para sanar as limitações dos catalisadores homogêneos na transesterificação de óleos. Os óxidos mistos porosos (OMPs) são catalisadores formados pela calcinação de diferentes precursores, dentre eles as hidrotalcitas (HTs). HT é um termo usado para hidróxidos duplos lamelares (HDLs) pertencentes à família das argilas aniônicas com estrutura semelhantes à brucita contendo os cátions Mg^{2+} , Al^{3+} e um ânion interlamelar (carbonato). Na superfície do seu respectivo óxido encontram-se sítios ácidos e básicos de Lewis que desempenham o papel de catalisador na reação de transesterificação de álcool ésteres (CORDEIRO et al., 2011). Sua utilização na síntese de biodiesel elimina a formação de sabões, a purificação do biodiesel e da glicerina são facilitadas, além da possibilidade do seu reuso. (SHRIVER; ATKINS, 2003).

Segundo REIS, (2009) a inserção de novos ânions, ou macromoléculas no espaço interlamelar aumenta o espaçamento basal interferindo diretamente na área superficial de seus óxidos. Para substituir o ânion interlamelar foi escolhido o amido de milho comercial,

um polissacarídeo formado pela união de moléculas α (1-4) glicose da amilose, e α (1-6) amilopectina que não produzem resíduos nocivos ao meio ambiente e de baixo custo. A estrutura da amilopectina confere ao grânulo o caráter hidrofílico que é responsável pela porção amorfa do amido de milho, assim os grupos hidroxilas presentes nesta estrutura estão mais susceptíveis ao processo de oxidação (ROY et al., 1992).

O amido oxidado por ozônio sofre despolimerização oxidando grupos hidroxilas a carbonilas e carboxilas, e conseqüentemente facilitando sua entrada no espaço interlamelar do material tipo hidrotalcita. Outro processo auxiliar a introdução do polissacarídeo entre as lamelas das HTs é a gelatinização que proporciona a quebra das ligações de hidrogênio da conformação helicoidal das moléculas de amilose garantindo que o amido seja distribuído de maneira uniforme no espaço interlamelar (ALCAZAR-ALAY, 2015). Arelado ao estudo fez se o uso da técnica de pulverização (*Spray Dryer*) que envolve a atomização da solução coloidal das hidrotalcitas gerando microesferas, seguido pelo processo de secagem, no qual o solvente é evaporado (MA et al., 2016).

Poucos estudos envolvendo uso de catalisadores heterogêneos modificados com amido de milho, ou com a utilização da técnica de pulverização são correlacionados a síntese de biodiesel. COELHO, et al., (2015) e MANCINI, et al., (2016) realizaram sínteses de hidrotalcitas com amido de milho comercial, enquanto WANG et al., (2007) buscaram conhecer a capacidade adsorvente dos óxidos com amido de milho catiônico.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biodiesel

2.1.1.

Definição e nomenclaturas.

O biodiesel é definido pela American Society for Testing and Materials (ASTM) como um combustível formado pela mistura de ésteres de ácidos graxos de cadeias longas derivados de óleos vegetais, ou gorduras animais com a designação B100. Definição similar foi adotada ao produto como diesel à base de biomassa com adicional exigência de que o combustível possua emissões de gases do efeito estufa 50% a menos em relação ao ciclo base de vida.

Este biocombustível pode ser produzido pelo processo químico conhecido como transesterificação, o qual envolve a reação de triglicerídeo com álcool na presença de um catalisador. Como o álcool mais comumente usado para produzir biodiesel é o metanol, outro nome adotado é ésteres metílicos de ácidos graxos, ou em inglês *Fatty Acid Methyl Esters* (FAME), caso produzido com álcool etílico: ésteres etílicos de ácidos graxos.

Ressalva para o termo "biodiesel", referente ao material puro - ou seja, 100% FAME, ou ainda B100 e em menores concentrações como B20 são devidamente referidos como "mistura de biodiesel (KALNES et al., 2007). No Brasil, o controle e alinhamento da qualidade do biodiesel as condições do mercado internacional são de responsabilidade da Agência Nacional de Petróleo (ANP). Segundo a ANP, a especificação de biodiesel tem sido aprimorada constantemente ao longo dos anos, o que tem contribuído para a sua harmonização com as normas internacionais.

2.1.2.

Histórico e desenvolvimento dos óleos vegetais como fonte de energia.

Segundo RATHMANN et al., (2005), o primeiro registro do uso da palavra biodiesel na literatura ocorreu em 1988, mas sua origem está vinculada ao início do século XX. O uso de óleo vegetal como fonte de energia começa paralelamente com a criação do motor a combustão interna de Rudolph Diesel (KNOTHE et al., 2006). Impulsionado pela Segunda Revolução industrial no final do século XIX, a acessão do uso de petróleo levou Diesel a utilizar petróleo cru como combustível e óleo de amendoim como uma alternativa mais

barata, porém sem sucesso nos seus ensaios de combustão. Com o surgimento do sistema de produção em série criado por Henry Ford o motor de combustão interna passou a ser produzido em massa (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007). O petróleo por sua vez ganhava espaço no mercado econômico e foi o propulsor para o desenvolvimento mundial entre os séculos XIX e XX, até a sua primeira crise em 1930.

A Grande Depressão de 1929 marcou a primeira crise do petróleo o que levou à busca de alternativas para a substituição de combustíveis fósseis. Com o desabastecimento de petróleo no mercado mundial durante a Segunda Guerra Mundial (segunda crise), pesquisadores de diversos países procuraram por alternativas surgindo na Bélgica à ideia de transesterificar óleos vegetais com metanol para produzir um biocombustível conhecido hoje como biodiesel (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007). Países como a França e os Estados Unidos estudaram o craqueamento dos óleos e das gorduras para a produção de um biocombustível chamado bio-óleo (LIMA et al., 2004). Com o final da Segunda Guerra Mundial e a normalização do mercado mundial de petróleo, os estudos sobre biodiesel e o bio-óleo foram temporariamente abandonados. Sua retomada ocorreu partir da década de 1970 com as sucessivas crises no mercado internacional do petróleo e o biodiesel retomou à cena como principal alternativa ao diesel.

Países como o Brasil, França, Alemanha, Áustria e Estados Unidos têm a produção e o uso comercial do biodiesel como uma realidade graças a criações de políticas públicas destinadas a promover a produção de biocombustíveis de forma consistente (SILVA et al., 2017). No Brasil pela Resolução de 03 de setembro de 2005 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), o B2 passou a ser obrigatório em todo território nacional entre o período de 2008 e 2010. Desde 2014 está em uso o B7 e de acordo com a resolução as composições deverão ser elevadas para 9% e 10% a partir de 1º de março de 2018 e 1º de março de 2019 respectivamente. Os novos percentuais de adição do biodiesel estimulam a entrada deste produto no mercado nacional e coloca o Brasil em evidência no mercado internacional.

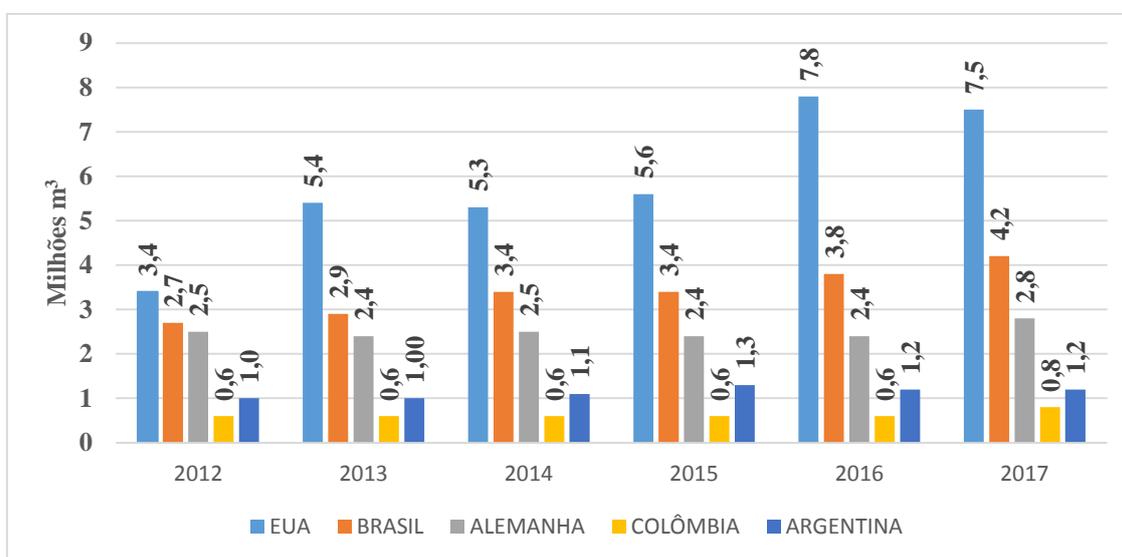
2.1.3.

Produção Nacional de Biodiesel.

Como um dos pioneiros mundiais no uso de biocombustíveis, o Brasil alcançou uma posição almejada por muitos países que buscam fontes renováveis de energia como alternativas estratégicas ao petróleo. (ANP, 2018). Mesmo com as dificuldades do mercado econômico, o biodiesel tem estimativas de crescimento, principalmente com o aumento da

mistura de B7 para B9 e B10 nos próximos anos. De tal modo, o país precisou importar menos diesel e as indústrias precisaram aumentar a produção devido à nova demanda interna criada (PARK et al., 2010). O Brasil mantém a posição de segundo maior produtor mundial de biodiesel, atrás somente dos Estados Unidos como apresentado no Gráfico 1. Percebe-se que com o aumento de B2 para B7 em 2014 houve um crescimento na produção de biodiesel nacional, ultrapassando o valor de 3 milhões de m³ e com o próximo aumento previsto em 2018, é esperado que a produção nacional ultrapasse a casa dos 4 milhões m³.

Gráfico 1. Produção de biodiesel em milhões de m³ dos principais produtores mundiais entre 2012 a 2017.



Fonte: Adaptado ANP, 2018.

Em diversos países existe a dependência maior de uma, ou duas culturas vegetais utilizadas na produção de biodiesel (COSTA, 2011). Essa restrição não se aplica ao caso brasileiro, pois podem ser usadas várias culturas como a soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. As vantagens não são apenas na biodiversidade, já que o território nacional passa por diversas latitudes e climas, facilitando o aparecimento de espécies distintas em cada região (REIS, 2009). A mamona foi uma das grandes apostas brasileiras, mas ainda não apresentou resultados expressivos e a planta vem perdendo espaço para outras culturas como o pinhão-manso (*Jatropha curcas*) (CHAVES; GOMES., 2014). Hoje a maior parte do biodiesel produzido no Brasil é de origem vegetal, com notável predominância da soja. A oferta de matéria prima vegetal e a criação de uma crescente demanda para os próximos anos coloca o país na frente à corrida de produção de biodiesel,

contudo para se tornar compatível com os motores a diesel é necessário um processo químico conhecido como reação de transesterificação.

2.2. Reação de transesterificação

Transesterificação é o termo geral usado para descrever uma classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos (GERIS et al., 2007). Na transesterificação, óleos vegetais reagem com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol (SUAREZ; MENEGHETTI, 2013). A figura 1 representa a reação geral de transesterificação onde R1, R2, R3 e R4 representam cadeias carbônicas.

Figura 1. Reação geral de transesterificação de um triacilglicerídeo.



Fonte: SUAREZ; SILVA, 2012.

O álcool de cadeia curta empregado na reação costuma ser o metanol, ou etanol e o catalisador pode ser homogêneo (básico, ácido ou enzimático), ou heterogêneo (óxidos, ou enzimas imobilizadas). Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado alcoólise, uma reação reversível da qual se faz necessário o uso de álcool em excesso para deslocar a reação no sentido de formação dos produtos. Contudo, a presença de um catalisador acelera consideravelmente esta conversão, como também contribui para aumento do rendimento da mesma (GERIS et al., 2007). Esse tipo de reação pode ser influenciado por alguns fatores como a qualidade do óleo, a pureza dos reagentes, tipo do álcool, tipo e a quantidade de catalisador, razão molar óleo/ álcool, agitação da mistura, temperatura e o tempo da reação (CORDEIRO et al., 2011).

2.2.1.

Matéria - prima – Soja

De acordo com SINGH et al. (2010), as fontes de matéria-prima são uns dos principais fatores que influenciam o preço final do biodiesel variando de 60 a 70 % do custo total de produção. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos. A composição e distribuição dos ácidos graxos na molécula dos triacilgliceróis é o que determina a qualidade do óleo (RICO et al., 2015). Na tabela 1 é apresentado os principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais e animais.

Tabela 1. Principais ácidos graxos que compõem matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.

Óleo/Gordura	Espécie	Composição em ácidos graxos (%) em massa					Saturação
		16:0 Palmítico	18:0 Estearico	18:1 Oléico	18:2 Linoléico	18:3 Linolênico	
Algodão	<i>Gossypium hirsutum</i>	23	2,3	15,6	55,6	0,3	---
Canola	<i>Brassica napus</i>	4,3	1,7	61	20,8	9,3	4,4
Girassol	<i>Helianthus annuus</i>	5,2	3,7	33,7	56,5	---	10,2
Macaúba	<i>Acrocomia aculeata</i>	17,6	2	58,6	16	1	---
Milho	<i>Zea mays</i>	11,6	2,5	38,7	44,7	1,4	---
Pinhão manso	<i>Jatropha curcas</i>	18,5	2,3	49	29,7	---	---
Palma	<i>Elais Guineenses</i>	44,3	4,3	39,3	10	---	53,3
Soja	<i>Clycine max</i>	10,1	4,3	22,3	53,7	8,1	15,5
Óleo de soja residual	---	11,5	4	24,5	53	7	---

Fonte: Adaptado de LOTERO et al. (2005), GEORGOGIANNI et al. (2009), ISSARIYAKUL et al. (2014)

O nível de saturação dos ácidos graxos na soja não é o maior entre as fontes apresentadas na Tabela 1, entretanto para se determinar a matéria prima é necessário analisar outros fatores como o rendimento tonelada óleo por hectare e tempo de cultivo. Existem outras matérias primas de origem vegetais promissoras como o dendê com capacidade oleífera por hectare maior que a soja como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Rendimento óleo em tonelada por hectare das principais oleaginosas do Brasil

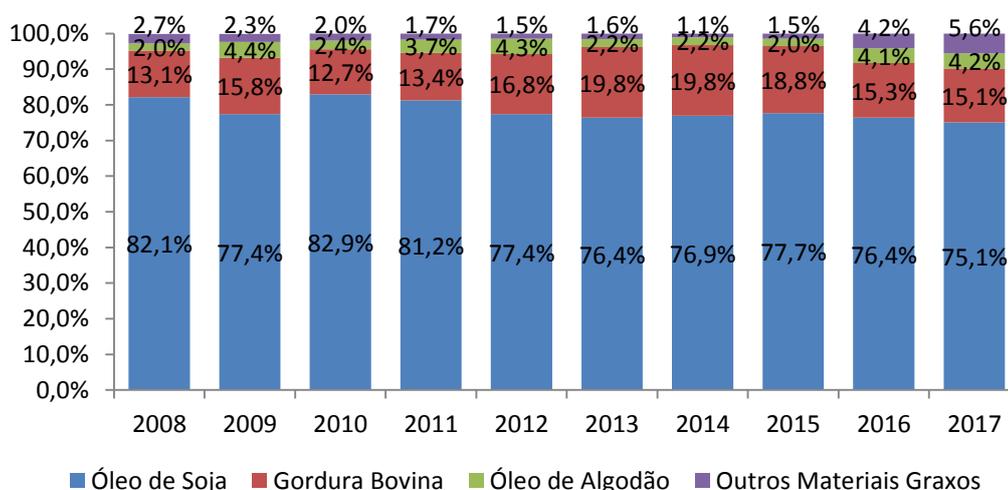
Rendimento de óleo (t/ha ano)	
Canola	0,5 - 0,9
Coco	0,3 - 1,4
Dendê	3,0 - 6,0
Girassol	0,5 - 1,5
Mamona	0,5 - 1,0
Soja	0,2 - 0,6

Fonte: PEQUENO, 2010.

Mesmo com o maior rendimento de óleo por hectare/ano, o dendê não é uma cultura difundida no Brasil, não possui infraestrutura de escoamento de produção e ciclos rápidos de colheita assim como a soja (DOMONHÉDO et al., 2018). Segundo a Instrução Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Regulamento Técnico de Identidade e qualidade de óleos vegetais refinados, define-se óleo de soja como óleo refinado obtido dos grãos da espécie *Glycinemax (L) Merrill*, por meio de processos tecnológicos adequados.

Com uma estrutura sólida no mercado nacional este óleo refinado se tornou a matéria prima mais barata para o fim de produção de biodiesel revelando sua importância nos setores agroindustrial e energético assim com apresentado no Gráfico 2. O segundo lugar entre as matérias-primas para fabricação de biodiesel no Brasil fica com o sebo bovino que chegou a responder por quase 20% da produção nacional, sendo a matéria-prima de origem animal mais empregada na produção de biodiesel.

Gráfico 2. Participação das matérias-primas na produção do biodiesel em percentual desde 2008 até 2017.



Fonte: Adaptado de ANP, 2018.

Fatores como o escoamento da produção de soja, proximidade com as plantas industriais produtoras de biodiesel, tempo de colheita contribuem para que a soja seja a matéria-prima mais utilizada. Em 2016 e 2017, o acumulado da participação das três principais matérias-primas foi maior que nos anteriores (BMCR, 2016).

2.2.2.

Álcool: Rota etílica X metílica.

Um ponto importante que afeta a conversão do triglicerídeo em éster é o tipo de álcool utilizado. São frequentemente utilizados na produção de biodiesel os álcoois de cadeias curtas tais como metanol, etanol, propanol e butanol (ENCINAR et al., 2002). Segundo KUCEK (2004), álcoois de cadeias carbônicas curtas evitam a formação de compostos saponáceo oriundos do excesso de ácidos graxos provenientes da matéria-prima e por isso são os mais utilizados.

O etanol é segundo álcool mais usado na transesterificação e apresenta características favoráveis como a baixa toxicidade e por ser obtido a partir de fontes de origem vegetal, garantindo a autossustentabilidade com relevância ambiental positiva (SILVA, 2005). A disponibilidade do etanol e seu preço, ao contrário do que ocorre com o metanol, não depende das oscilações do mercado do petróleo, sendo mais sustentável e

proporcionando maior independência energética (AGEITEC, 2016; BRUNSCHWIG et al., 2012;).

A produção de biodiesel pela rota metílica é totalmente conhecida, porém, apresenta a desvantagem por ser um reagente tóxico, podendo causar cegueira e morte. A rota etílica, por sua vez, apresenta vantagem como o balanço energético por tratar-se de um combustível sintetizado da biomassa da cana de açúcar (SIMONETTI, 2011). Na Tabela 3 é mostrado um comparativo entre esses dois reagentes.

Tabela 3. Vantagens e desvantagens entre os álcoois de cadeias curtas utilizados na produção de biodiesel.

Vantagens	
Etanol	Metanol
Produção consolidada no Brasil	Utiliza-se 45% menos metanol para se produzir biodiesel do que álcool etílico anidro
Pode ser feito com 100% de biomassa	Taxa de conversão mais rápida
Incentivo a economia da sustentabilidade	Consumo de energia elétrica menor
Não é tóxico	Equipamentos para a rota metílica possuem volume menor e conseguem produzir quantidades de biodiesel equiparadas ao álcool etílico
Não depende da variação do preço do petróleo	Rendimento por tonelada maior que etanol
Desvantagens	
Ésteres etílicos possuem maior afinidade por glicerina	Sua principal fonte é de origem fóssil
Apresenta azeotropia quando misturado em água	Preço/L mais caro do que etanol
O Biodiesel resultante possui menos estabilidade a oxidação e hidrólise em temperaturas baixas	Maior Risco de incêndio
Conforme a escolha da matéria prima o custo pode aumentar em mais de 100%	Bastante tóxico quando inalado, ou em contato com a pele. Altamente tóxico quando ingerido.

Fonte: Adaptado de SBRT, (2015).

A problemática de utilização da rota etílica na síntese de biodiesel é a complexidade do processo de produção que envolve maior consumo energético na reação de transesterificação, necessidade de álcool etílico com altos índices de pureza e maior dificuldade de separação da fase glicéridica causada pela afinidade do etanol com a glicerina (ALBUQUERQUE et al., 2009). Uma maneira para facilitar o processo de separação do biodiesel com a glicerina e reduzir as etapas de purificação é a utilização de catalisadores sólidos (óxidos).

2.3. Catalisadores.

O uso de catalisadores é considerado como uma das variáveis de reação, além da temperatura, composição e tempo de contato que permitem controlar a velocidade e a seletividade de uma reação química (XAVIER et al., 2012). As pesquisas sobre essas atividades, em níveis acadêmicos e industriais estavam ligadas essencialmente à área de catálise heterogênea aplicada a processos petroquímicos (ARRUDA, et al., 2013). Entretanto, há mais dois tipos possíveis tipos de catalisadores aplicados na síntese de biodiesel: Enzimáticos e homogêneos.

2.3.1.

Enzimática.

O interesse industrial por tecnologias enzimáticas vem aumentando gradativamente, destacando-se o uso de lipases na produção de biodiesel (HSIAO-CHING et al., 2011). As lipases atuam como catalisador das reações de hidrólise (biocatalisadores) de triacilgliceróis, esterificação e transesterificação.

Diversas enzimas estão disponíveis comercialmente para aplicação em processos de biocatálise podendo ser encontradas tanto na forma livre (líquida ou liofilizada), quanto imobilizada em diferentes suportes. Pela possibilidade de reuso as lipases imobilizadas são muitas vezes preferidas, porém utilizando-as livres (soluções líquidas) se reduz o custo da produção já que as imobilizadas possuem um alto valor comercial (GÜZEL et al., 2012).

A biocatálise ocorre em condições brandas de temperatura, geralmente entre 25-60°C e parâmetros específicos (ANTCZAK et al., 2009). A exigência de parâmetros de operação

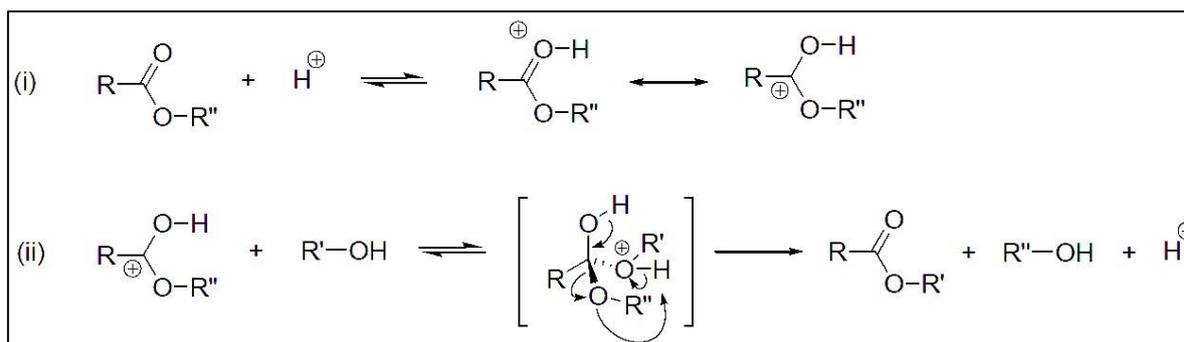
específicos pode se tornar um obstáculo, pois as reações ocorrem lentamente nas condições naturais de temperatura e pH, além de sê-las sensíveis a variação da concentração dos solventes. Muitas não são estáveis dentro das condições operacionais podendo perder a atividade catalítica devido variação de temperaturas, oxidação, autodigestão e/ou desnaturação pelo solvente e solutos (SALIS et al., 2008). O uso de álcool em excesso na reação já colocaria em risco seu poder catalítico fazendo se necessário a introdução deste solvente em pequenas etapas alongando o tempo da reação (DIZGE et al., 2009).

2.3.2.

A catálise homogênea – Ácida e básica

Ácidos no papel de catalisadores na reação de transesterificação aumentam o rendimento na produção de ésteres monoalquílicos, porém requererem uma alta razão molar álcool/óleo, e a velocidade de reação é muito lenta. Os ácidos mais utilizados como catalisadores são: clorídrico, sulfúrico (anidros) e sulfônico (ácidos de Brønsted) (SILER-MARINKOVIC; TOMASEVIC, 2003). Uma vantagem deste tipo de catálise é a neutralização de óleos com elevada acidez (CORDEIRO et al., 2011). Na Figura 2 é mostrado o mecanismo de reação por via ácida.

Figura 2. Processo de transesterificação por catálise ácida. Onde: R e R'' = cadeia carbônica de ácido graxo e R' = grupo

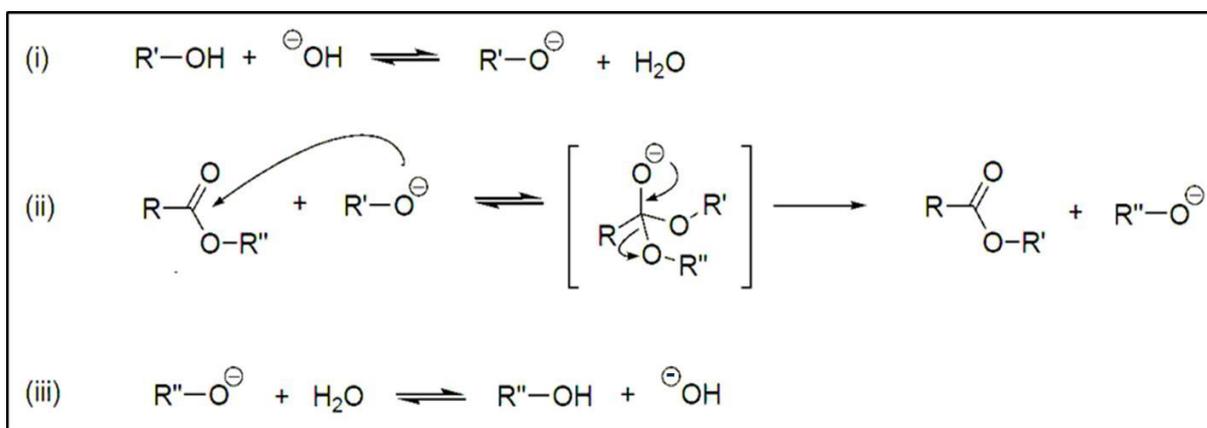


(MENEGETTI et al., 2013).

Na primeira etapa o ácido interage diretamente na ativação da carbonila do triacilglicerídeo, o que a torna susceptível ao ataque nucleofílico do álcool. Na segunda etapa a reação entre o álcool e o carbocátion acarreta na formação de um complexo que por

prototropismo intermolecular permite a eliminação do grupo abandonador – diglicerídeo. A última etapa é a desprotonação da carbonila do novo éster formado. Por outro lado, a catálise básica é mais rápida em relação a catálise homogênea ácida, sendo a mais utilizada no processo de fabricação de biodiesel, além dos catalisadores alcalinos serem mais facilmente manipuláveis e menos corrosivos que os ácidos. (VICENTE et al., 2004). A Figura 3 representa o mecanismo de reação de catálise alcalina.

Figura 3. Reação de transesterificação por catálise alcalina (MENEGHETTI et al., 2013).



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

O primeiro passo da catálise básica é a reação entre a base e álcool produzindo um alcóxido. O ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo gera um complexo intermediário tetraédrico, a partir do qual é formado um éster monoalquílico. Posteriormente, o catalisador é regenerado pela própria interação entre as moléculas de água presente no meio reiniciando outro ciclo catalítico. Dessa forma, diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol.

A catálise básica, no entanto, possui a desvantagem de produzir sabões tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres, quanto pela saponificação dos glicerídeos e/ou dos ésteres monoalquílicos formados (CORDEIRO et al, 2011). Essa saponificação, além de causar consumo de catalisador pode dar origem à formação de emulsões reduzindo a qualidade do produto final. Outro problema é a presença da água em excesso durante a reação, ou presente nas matérias-primas que conduz à hidrólise dos ésteres. Tais inconvenientes podem ser contornados utilizando excesso de catalisador alcalino na reação

(LOTERO et al, 2005). O uso desses catalisadores homogêneos em reações de transesterificações envolve mais etapas na produção do biodiesel, elevando os custos e a produção de resíduos provenientes da purificação do produto (SUPPES et al., 2004). Catalisadores heterogêneos são uma boa alternativa para contornar esses problemas, além de viabilizar a produção do biocombustível por processo contínuo com reatores de leito fixo.

2.3.3.

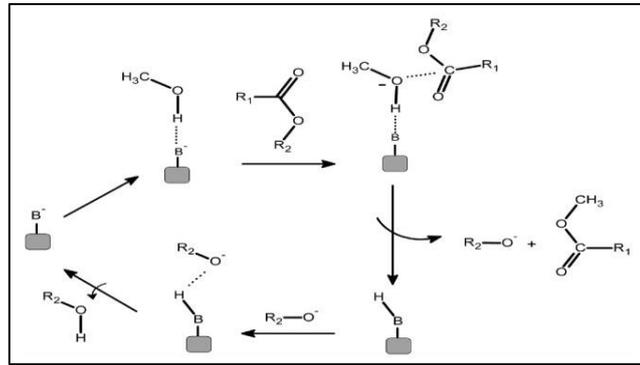
Catálise Heterogênea.

O uso de catalisador heterogêneo oferece vantagens em relação à homogênea, pois facilita a purificação do biodiesel e permite a reciclagem do sólido sem o elevado preço das enzimas imobilizadas (LI et al., 2009). O processo de separação é muito simples consistindo em etapas como centrifugação e/ou filtração para separar o catalisador e evaporação do álcool não reagido, obtendo-se ésteres alquílicos com baixo grau de impurezas. (KIRUMAKKI; NAGARAJU; CHARY, 2006).

Em relação aos parâmetros da reação, os catalisadores heterogêneos requerem condições extremas de temperatura (acima de 110°C) e tempo de reação maior (CANCELA et al., 2015). O desempenho destes catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos, ou básicos encontrados nestes materiais. (BRUNSCHWIG et al., 2012). Na transesterificação e esterificação esses sítios atuam simultaneamente devido a estrutura dos óxidos metálicos compostos por íons de metais positivos (ácido de Lewis) intercalados com íons negativos de oxigênio (base de Lewis) (BORGES; DÍAZ, 2012).

A interação entre o sítio básico e ácido de Lewis do catalisador com uma molécula de álcool é exemplificada na Figura 4 e 5. A interação do sítio básico favorece o ataque nucleofílico do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, com a formação de um intermediário tetraédrico que vai dar origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido. Este por sua vez remove um próton da superfície do catalisador formando outra molécula de álcool, regenerando assim, o sítio básico do sólido catalítico que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise.

Figura 4. Esquema básico do processo de transesterificação por catálise heterogênea com sítios alcalinos

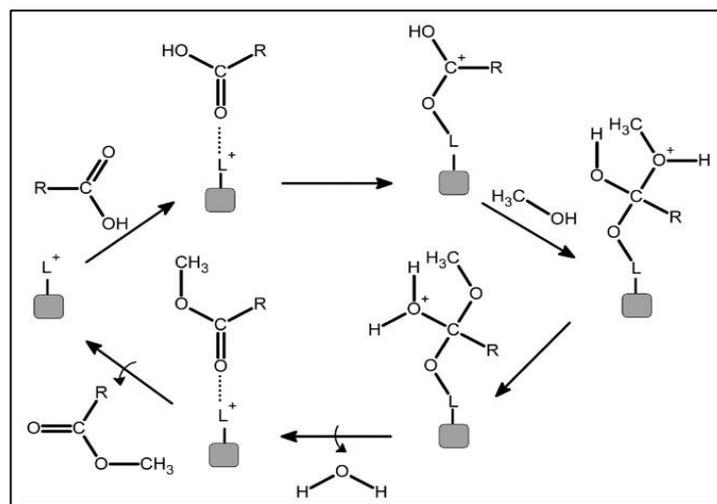


Fonte: CORDEIRO et al. (2011)

Onde: “B” representa o sítio básico de Lewis, “R₁” e “R₂” são radicais.

Na Figura 5, sólidos com sítios ativos ácidos interagem com o oxigênio da carbonila do ácido graxo de forma a intensificar o deslocamento de cargas e aumentar a carga parcial positiva sobre o carbono da carbonila, favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila alcoólica com a consequente formação de um intermediário tetraédrico (CORDEIRO et al., 2011). Este intermediário libera uma molécula de água, e o monoéster formado permanece adsorvido na superfície do catalisador. Com a desorção do monoéster, a superfície do catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos (MENEGHETTI et al., 2013).

Figura 5. Esquema simplificado do processo de esterificação por catálise heterogênea com sítios ácidos



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

Fonte: CORDEIRO et al. (2011)

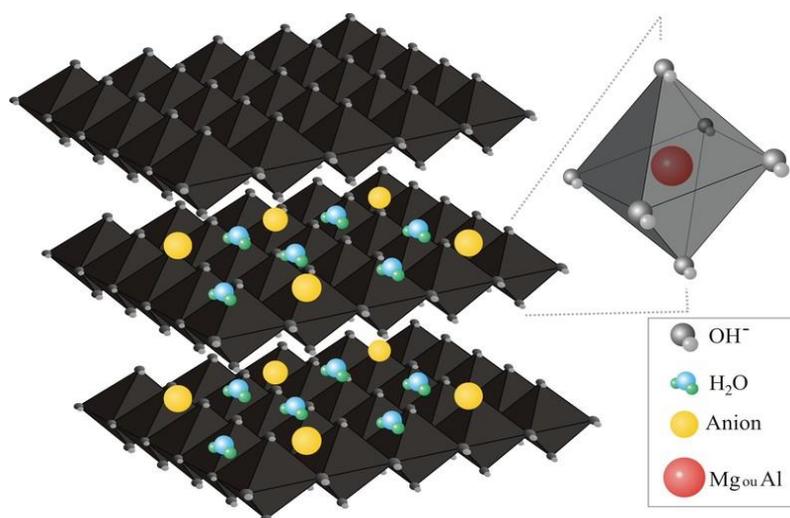
Óxidos misto envolvendo diferentes tipos de metais (nióbio, tungstênio, zinco, cobre, alumínio e magnésio) têm sido propostos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel pela facilidade da recuperação e a purificação da glicerina (CORDEIRO et al 2011). Uma maneira de se obter óxidos mistos é a síntese de hidróxidos duplos lamelares (hidrotalcitas).

2.4. Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) - hidrotalcitas.

HDLs são materiais minerais pertencentes à família das argilas aniônicas, ou compostos do tipo hidrotalcita que podem ser representados pela fórmula geral $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$. No caso específico das hidrotalcitas M^{2+} e M^{3+} são respectivamente Mg^{2+} e Al^{3+} e o ânion interlamelar CO_3^{2-} . Quando sofrem substituição parcial, ou total de uns dos seus elementos, o material é denominado *tipo hidrotalcita* (COELHO et al., 2017).

A estrutura dos HDLs é formada pelo empilhamento intercalado de camadas positivas semelhantes à brucitas com ânions hidratados como representado na Figura 6. O excesso de cargas positivas nas lamelas é compensado por ânions interlamelares e moléculas de água formando a base para o empilhamento característico destes materiais (VACCARI, 1998).

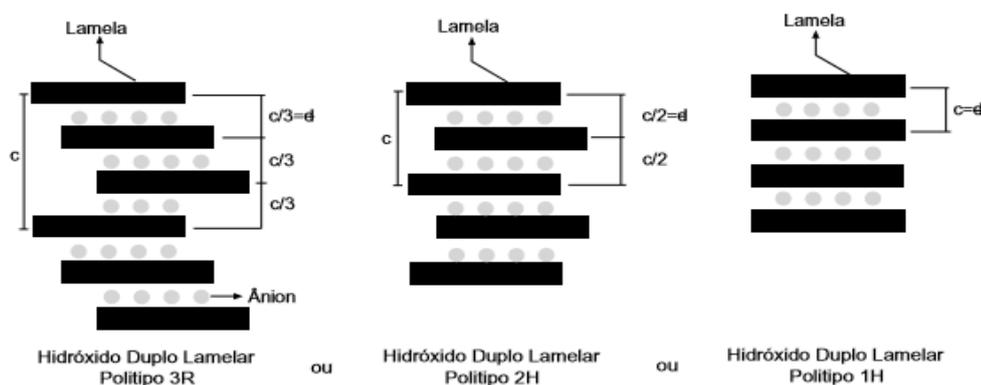
Figura 6. Estrutura do sistema hexagonal dos HDLs e o arranjo dos cátions e ânions



(Elaborada por LSQA – Laboratório de Sucroquímica e Química analítica – UNESP).

A estrutura octaédrica mostrada na Figura 6 exibe as camadas planas que são mantidas por ligações de hidrogênio, mas na literatura é possível encontrar outras formas de se classificar hidróxidos duplos lamelares (CUNHA et al., 2010). Os tipos mais conhecidos de sistemas cristalinos, que diferem na sequência de empilhamento das lamelas são conhecidos como sistema romboédrico e hexagonal. O primeiro sistema apresenta a distância interlamelar (D) da célula hexagonal igual a três vezes o espaçamento basal (c), sendo classificada ao grupo espacial R3. O segundo, com “ c ” igual a duas vezes o espaçamento basal, pertencendo ao grupo espacial com a notação 2H (ROY, 1992). O esquema apresentado na Figura 7 ilustra a diferença entre os tipos 3R, 2H e 1H.

Figura 7. Esquema representando os possíveis tipos para os hidróxidos duplos lamelares



Fonte: ARMOR et. al 1996.

Uma terceira sequência de empilhamento foi descrita na literatura, pertencente ao sistema hexagonal, designada como 1H, essencialmente relacionada com uma variedade de HDLs altamente hidratados, contendo sulfato (D 11Å). Vale a ressalva que as hidrotalcitas são classificadas no sistema cristalino hexagonal, com exceção na proporção $M^{2+}/M^{3+} = 1$, como pertencente ao sistema ortorrômbico (LOTERO et al, 2005).

2.4.1.

Composição Química dos HDLs.

Uma ampla variedade de HDLs podem ser obtidos quanto à composição química utilizando diferentes combinações e/ou substituições parciais de cátions metálicos variando a razão molar dos mesmos. Esta razão entre os cátions M^{2+}/M^{3+} pode variar em uma faixa de 2 a 8 e acima, ou abaixo dessa faixa gera se regiões amorfas (CAVANI et al., 1991, MANCINI et al., 2017). Tal razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo grande influência sobre as propriedades do material como cristalinidade e troca iônica (ROY et al., 1992). Metais bivalentes comumente usados fazer alterações, ou substituir são: Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} e Pt^{2+} enquanto os trivalentes: Cr^{3+} , Ni^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , La^{3+} , V^{3+} , Sb^{3+} , Y^{3+} e In^{3+} (CORDEIRO et al., 2011).

A inserção destes metais deve manter coordenação octaédrica com uma faixa de raio iônico entre 0,50 e 0,74 Å com parte dos cátions divalentes parcialmente substituídos por cátions trivalentes, sendo o último a ocupar o interior dos octaédros (CARDOSO, 2002). Segundo RAHMAN et al., (2011), o ânion interlamelar é um fator que envolve diretamente a capacidade de estabilização da estrutura. Quanto maior a capacidade de estabilização mais facilmente o HDL se formará. A ordem de estabilidade dos ânions é: $CO_3^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > SO_4^{2-} > Br^- > NO_3^- > \Gamma$ e, a mobilidade dos ânions no domínio interlamelar propicia a substituição dos mesmos por troca iônica em solução (MANCINI, 2017 apud CREPALDI;VALIM, 1998; ROY et al., 1992). Paralelamente vêm se desenvolvendo estudos sobre a inserção de macromoléculas nos lugares dos íons como forma de aumentar o espaço basal e conseqüentemente sua porosidade e áreas superficiais dos seus óxidos. (MOYO et al., 2013).

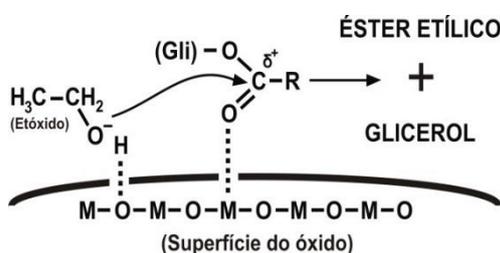
2.4.2.

Porosidade e Área Superficial Elevada.

Óxidos com grandes áreas superficiais podem aperfeiçoar o processo de catálise, pois acredita se que mais sítios ativos estão presentes em suas superfícies e conseqüentemente uma quantidade menor de massa de catalisador precisa ser usado para se obter o mesmo resultado (HAMPSEY, J. et al., 2005; MAHDJOUR, et al., 2003; LIND, A. et al., 2003; ISKANDAR, F et al., 2001; CHEN, L. et al., 2006). Propriedades texturais como porosidade

e área superficial das hidrotalcitas (HTs) estão intimamente ligadas à sua capacidade de adsorção e sua aplicação em catálise. CHAGAS et al., (2012) relata a formação de poros em escala nanométrica e elevada área superficial com o processo da calcinação que acarreta na desidratação, descarbonatação e desidroxilação dos HDLs. No final desse processo, sítios de caráter ácidos e básicos de Lewis fundamentais na ativação da carbonila dos glicerídeos e da hidroxila dos álcoois são originados em suas superfícies (Figura 8).

Figura 8. Representação esquemática da superfície dos óxidos com a presença de sítios catalíticos de Lewis interagindo com triacilglicerídeo e etanol.



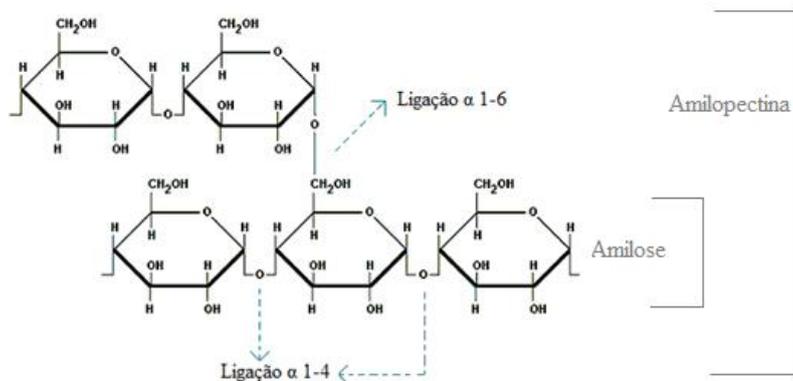
Fonte: Mancini et al., 2017

Pouco se sabe sobre a síntese de material com inserção de macromoléculas como polímeros no espaço interlamelar. Algumas moléculas orgânicas corroboram para formação de macroporos, como por exemplo, o amido de milho (MATTA 2015; REIS, 2009).

2.5. Amido de milho e amido de milho oxidado.

Segundo a *American Association of Cereal Chemists (AACC)*, o amido é o único polissacarídeo produzido em pequenos agregados individuais denominados grânulos. Sua característica como polímero é devido às unidades glicosídicas: amilopectina (α -1,6 e α -1,4) e amilose (α 1-4) representado na Figura 9. As proporções destas macromoléculas variam em relação às fontes vegetais e entre as variedades de uma mesma espécie.

Figura 9. Estrutura do amido: amilose e amilopectina



Fonte: MATTA, 2015

O amido de milho comercial apresenta em média 75% de amilose e 25% de amilopectina, esta última confere ao grânulo o caráter hidrofílico, enquanto a primeira é responsável pela conformação helicoidal (NAGULESWARAN et al., 2012). A molécula amilopectina possui os grupos redutores e devido as ligações glicosídicas α -1,6 são as primeiras a sofrerem clivagem por serem menos estáveis que as ligações α -1,4 (MATTA, 2015).

Em meio aquoso os grânulos sofrem inchamento causado pela absorção das moléculas de água e com aquecimento mais água é absorvida, resultando na perda da ordem cristalina em um processo conhecido como gelatinização. Este processo confere ao amido maior solubilidade e o torna mais resistente a retrogradação (NAGULESWARAN et al., 2012). Quanto maior o teor de amilose no amido maior será sua propensão a sofrer retrogradação e consequentemente a ressociação das partículas (SINGH et al., 2010). Uma maneira de facilitar o processo de gelatinização e tornar o amido mais estável frente a retrogradação é provendo a sua oxidação.

A reação de oxidação do amido acarreta no rompimento das ligações glicosídicas, com parcial despolimerização do amido. Durante esse processo, grupos hidroxilas presentes nas moléculas de amido são oxidadas resultando na formação de grupos carbonilas e carboxilas (WANG et al., 2003). O número de grupos formados indicam o grau de oxidação do amido (SILVA et al., 2008).

Os principais reagentes usados para a oxidação são o hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, persulfato de amônio, bromato de sódio, permanganato de potássio e o gás ozônio. Este último é considerado um oxidante poderoso devido ao seu átomo de oxigênio

adicional com um potencial de oxidação termodinâmica elevada, o que significa que as reações podem ser realizadas a temperatura ambiente (DEVULAPELLI et al., 2008). O ozônio é altamente reativo com compostos que possuem ligações duplas conjugadas e grupos funcionais com alta densidade eletrônica (CUBERO et al., 2009) sendo o agente escolhido para oxidar o amido de milho.

2.6. Inserção de amido de milho oxidado via ozônio na síntese de hidrotalcitas.

A adsorção do amido em alguns sorventes com cargas negativas foi extensivamente estudado por LI, et.al (2011), enquanto a adsorção, ou inserção de polímeros em hidrotalcitas pouco foi investigada. COELHO, et al., (2017) e Mancini, et al., (2017) estudaram o efeito da inserção de amido de milho no espaço interlamelar, mas não há relatos sobre a inserção de amido de milho oxidado. Várias patentes foram depositadas para o método de oxidação do amido e polissacarídeos utilizando o ozônio como agente oxidante, mas poucos artigos científicos discutem o efeito do tratamento em amidos.

Na expectativa de aumentar o diferencial de cargas no amido pelo processo de oxidação via ozonólise e assim facilitar a troca iônica interlamelar, sínteses de HTs modificadas com amido de milho comercial e oxidado via ozonólise foram feitas e os seus respectivos óxidos testados na produção de biodiesel.

3. OBJETIVO

3.1. Objetivo Geral.

O objetivo geral do trabalho é sintetizar hidrotalcitas de Mg^{2+} e Al^{3+} em diferentes razões molares e a partir destes materiais gerar os óxidos metálicos porosos (OMP) cuja atividade catalítica será avaliada na produção de biodiesel etílico.

3.2. Objetivos Específicos.

- Processar a acidificação do amido de milho via ozonização em meio seco.

- Quantificar acidez do amido por titulação ácido-base.
- Sintetizar hidrotalcitas com diferentes razões molares entre os metais Mg^{2+} : Al^{3+} (3:1, 5:1 e 7:1) via coprecipitação substituindo o íon carbonato por amido milho comum, ou acidificado.
- Caracterizar a texturais, morfológicas e propriedade química dos materiais sintetizados
- Testar a atividade catalítica dos OMPs em reações de transesterificação utilizando óleo de soja e etanol quantificando os produtos da reação por GC-FID.

4. MATERIAL E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1. Acidificação de Amido com Ozônio.

O gás ozônio foi obtido usando o gerador Radast 10C, Ozoxi-Ozônio. A injeção de ozônio na amostra foi realizada pela sua passagem por uma coluna de vidro (45 x 2,5 cm) contendo amido de milho comercial sob fluxo de 50 mg min^{-1} por trinta minutos. Após o termino do processo o material foi desempacotado da coluna para as próximas etapas do tratamento.

4.2. Caracterização Amido

4.2.1.

Quantificação dos grupos carboxílicos do amido oxidado.

A quantificação do teor de grupos carboxílicos do amido foi realizada por titulação gravimétrica em triplicatas utilizando 2,5 gramas (base seca) de amido oxidado, e dissolvido em 50 mL de água destilada. A solução foi gelatinizada a 90°C por 20 minutos.

Após o processo de gelatinização resfriou-se a dispersão até a temperatura ambiente e realizou-se a titulação com uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo o teor de acidificação calculado através da Equação 1:

Equação 1

$$\%COOH = \frac{V.[NaOH].45}{m} \times 100$$

Onde,

%COOH – quantidade de grupos carboxílicos

V- Volume de NaOH gasto na titulação

[NaOH] - Concentração em mol.L⁻¹

45 – Massa equivalência ao grupo carboxílico

m - Massa (g) do amido de milho

4.2.2.

Quantificação do teor da carbonila do amido oxidado.

A determinação do teor de carbonila foi realizada utilizando as mesmas condições reacionais para a preparação das amostras de amidos descritas no item 4.2.1, porém a titulação foi executada utilizando o procedimento descrito abaixo.

Após o resfriamento da pasta de amido uma solução HCl 0,1 mol L⁻¹ foi adicionado até atingir pH 3. Adicionou-se 7 mL de solução de cloreto de amônio e as amostras foram seladas com filme plástico e levadas à estufa a 38°C. Após 4h procedeu-se a titulação com ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ até atingir novamente o pH 3. O teor de grupos carbonilas foi calculado pela da Equação 2:

Equação 2

$$\%CO = \frac{V.[HCl].28}{m} \times 100$$

Onde,

%CO – quantidade de grupos carbonilas por 100 unidades de glicose

V- Volume de HCl gasto na titulação

[HCl] - Concentração em mol.L⁻¹

28 – Massa equivalência ao grupo carbonila

m - Massa (g) do amido de milho

4.3. Reagentes utilizados nas sínteses do precursor hidrotalcita

Durante os procedimentos de síntese foram utilizados os seguintes reagentes para os materiais de referência sem a presença do amido: nitrato de magnésio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (*Synth*), nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (*Synth*) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) (Dinâmica). Hidróxido de sódio (NaOH) (*Synth*) foi utilizado para manter o pH constante durante a precipitação dos HDLs. Para os materiais modificados, o íon carbonato foi substituído por amido de milho comercial da marca Siamar[®].

4.4. Síntese do Precursor do Tipo Hidrotalcita

A síntese das hidrotalcitas sem adição de amido, utilizado como material de referência, foi realizada por coprecipitação contendo de nitrato de magnésio (0,63 mols) e de nitrato de alumínio (0,21 mols) a qual foi adicionada lentamente ao uma solução de carbonato de sódio 0,06 mols a 60°C, sob agitação vigorosa resultando em um precipitado. O controle de pH foi feito pela adição de solução de hidróxido de sódio (4 mol L⁻¹). Ao término, a solução foi mantida a 60°C por três dias para maturação do precipitado. Em seguida, o precipitado foi lavado e ressuspenso cinco vezes com água destilada e seu volume final foi ajustado a 600 mL. Nesta primeira etapa todo material sintetizado foi seco por *Spray Dryer* (LM- modelo MSD 0.5) com temperatura de entrada e saída de 60 e 130°C respectivamente, fluxo de 10 mL min⁻¹ e bico atomizador de 1,2 mm.

O mesmo processo foi realizado para o material modificado com a substituição do carbonato de sódio por 6,0 g de amido de milho comercial, ou amido de milho acidificado por ozônio. O produto final foi mantido no dessecador para efetuar as próximas análises. Para as demais concentrações 5:1 e 7:1 o mesmo procedimento foi realizado sendo que para os materiais com razão molar 5:1 - 0,70 mols de Mg^{2+} , 0,14 mols de Al^{3+} , e 0,04 mols de CO_3^{2-} . E, para 7:1 foi utilizado 0,77 mols de Mg^{2+} , 0,11 mols de Al^{3+} , e 0,03 mols de CO_3^{2-} .

4.5. Caracterização dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) e seus respectivos óxidos.

4.5.1.

Espectrofotometria no infravermelho (FTIR-ATR)

Espectros vibracionais dos materiais foram coletados em um espectrofotômetro, modelo Spectrum UATR Two - PerkinElmer®, na região de 4.000 a 400 cm^{-1} com 4 acumulações.

4.5.2.

Difração de Raios X

As fases cristalinas do material tipo hidrotalcita e de seus respectivos óxidos foram identificadas por difração de raios X, utilizando um difratômetro da marca Rigaku®, Miniflex 300. As amostras foram submetidas à radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) em um intervalo angular de 5 a 70° com variação de 2θ por minuto em temperatura ambiente.

Para o cálculo dos parâmetros de rede estrutural das amostras de hidrotalcitas e seus derivados baseou-se nos parâmetros D_{003} , D_{006} e D_{110} . Neste caso, a (dado pela Equação 03) é equivalente à média das distâncias dos cátions na estrutura do material, enquanto que o parâmetro c (dado pela Equação 04) representa a distância intercamada das hidrotalcitas. Os cálculos de distância são aplicados desta forma somente a picos pontiagudos, contudo se eles apresentarem base larga, o parâmetro c será mais bem determinado pela média da posição dos picos referentes aos planos (D_{003}) e (D_{006}), representado pela Equação 05, constituindo uma célula unitária hexagonal.

Equação 3

$$a = 2 \cdot d_{110}$$

Equação 4

$$c' = 3 \cdot d_{003}$$

Equação 5

$$c = \frac{3}{(2 \cdot d(003)) + (2 \cdot d(006))}$$

Onde, a é a distância entre os cátions, c' distância inter camadas e c para uma célula unitária hexagonal.

A técnica de difração de raios X possibilita a determinação do tamanho médio de cristalito das hidrotalcitas utilizando-se a equação de Debye-Scherrer (Equação 06) (MILANGE et al., 2000).

Equação 6

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

Onde:

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

k = fator de forma (valor de $k = 0,89$);

λ = comprimento de onda de radiação $\text{CuK}\alpha$ (0,154056 nm);

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

θ = ângulo de difração.

4.5.3.

Análise termogravimétrica (TGA)

A análise térmica dos materiais foi realizada por TGA a fim de verificar a decomposição térmica dos materiais. Foi utilizada uma balança termogravimétrica modelo TGA 4000 - PerkinElmer®. O material foi depositado em cadinho de cerâmica com isoterma

de 1 minuto a 90°C e rampa de aquecimento de 100 à 600°C com taxa de aquecimento a 50 °C min⁻¹ em atmosfera dinâmica de nitrogênio (20,0 mL mim⁻¹).

4.5.4.

Basicidade dos óxidos catalisadores

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

4.5.5.

Acidez dos óxidos catalisadores

A acidez foi determinada utilizando uma balança termogravimétrica, modelo TGA 4000 - PerkinElmer®. Amostras calcinadas em mufla à 450°C de aproximadamente 10,0 mg foram utilizadas para análise em cadinho de cerâmica com nova calcinação e resfriamento até 70°C à 90°C min⁻¹ com isoterma de 5 min à 70°C em atmosfera dinâmica de nitrogênio (30,0 mL mim⁻¹) seguida de isoterma por 5 minutos a 70°C em atmosfera dinâmica de butilamina, para que houvesse o equilíbrio de adsorção de acordo com o método descrito por SILVA et al., (2008). O valor obtido na variação de massa após a inserção de butilamina foi convertido proporcionalmente em mmol de butilamina por grama do material.

4.5.6.

Área Superficial Específica (BET)

Para a determinação da área superficial específica (BET) amostras dos catalisadores foram previamente aquecidas por 4 horas a 400°C em atmosfera de nitrogênio para assegurar a retirada de qualquer umidade residual. Para a análise, os ensaios de fisissorção foram realizados em um equipamento da marca Micromeritics modelo Gemini VII utilizando gás nitrogênio para a adsorção, baixas temperaturas de operação e pressões relativas da ordem de 200 mmHg.

4.5.7.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As características morfológicas dos materiais sintetizados foram analisadas pela técnica Scanning Electron Microscopy (SEM) utilizando um microscópio Leo 435 VPi® Zeiss (15 kV). As amostras foram pulverizadas sobre uma fita adesiva de cobre que revestem os “stubs” de alumínio.

4.6. Ensaios Catalíticos.

Depois do processo de secagem por pulverização, o material foi calcinado primeiramente a 450°C e sua atividade catalítica analisada em duplicata através da reação de transesterificação para a produção de biodiesel etílico. Utilizando óleo de soja (3,2 mL) e álcool etílico (2,6 mL) na proporção 1:20 (mol/mol), 20% (m/m) do óxido catalítico (0,486 g) por massa de óleo de soja, a 120°C em reatores lacrados em pressão autogerada durante 12 horas (HÁJEK et al., 2015). Para os experimentos visando o reuso dos catalisadores, o sistema contendo biodiesel, óxido e o álcool excedente foi rotoevaporado a 70°C por 5 minutos, centrifugado a 6000 rpm por 5 minutos e o biodiesel separado. Em seguida, lavou-se o óxido utilizado nesta primeira síntese foi lavado três vezes com acetona e o material secado na estufa a 100°C. No final os reagentes foram adicionados novamente e a reação de transesterificação foi repetida nas mesmas condições.

4.7. Método de Caracterização do Biodiesel

4.7.1.

Cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (GC-FID).

A quantificação dos ésteres foi determinada por cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (*GC-FID*). As amostras foram previamente diluídas 50 vezes em hexano e o volume injetado foi de 1µL. Utilizou-se um cromatógrafo gasoso (PerkinElmer Clarus 680[®]), acoplado a uma coluna capilar Agilent[®] J&W Biodiesel EN14103 (30 m, 0,320 mm e 0,25µM). A programação térmica do forno foi de 60 a 200 °C com taxa de aquecimento 10 °C min⁻¹ e com posterior aumento para 240 °C com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. As temperaturas do injetor e do detector foram de 250 °C, com gás de arraste nitrogênio (1,0 mL min⁻¹) e *split* de 1:30. Os dados dos cromatogramas foram coletados no *software* TotalChrom Navigator (PerkinElmer[®], versão 6.3.2.0646). A quantificação dos ésteres foi baseada em curvas analíticas utilizando ésteres etílicos (linoleato, oleato, palmitato e linolenato) como padrão analítico de calibração na faixa de concentração de 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,25 e 0,5 mg mL⁻¹. Heptadecanoato de metila - HDM (Sigma-Aldrich[®] 99%) foi utilizado como padrão interno na concentração de 4 g mL⁻¹ em cada amostra. O rendimento de biodiesel foi obtido de acordo com proposto por URIOSTE et al., (2008) e definido como a massa total de ésteres obtidos em relação à massa teórica esperada, podendo ser expresso na seguinte equação:

Equação 7

$$R = \left(\frac{Mt}{Me} \right) \cdot 100 \text{ ou,}$$
$$\left[\frac{\frac{Mt}{(Ca \cdot Mi) \cdot MMe}}{MMa} \right] \cdot 100$$

Onde,

Ca: concentração de ácido graxo

Mi: massa inicial de óleo utilizado;

MMe: massa molar do éster

MMa: massa molar do ácido graxo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Amido

5.1.1.

Acidificação do amido de milho por ozonólise.

O percentual de grupos carboxilas no amido acidificado é um fator determinante para a inclusão desta macromolécula no meio interlamelar das hidrotalcitas, resultando no balanço de entres as cargas positivas e negativas do material.

No polímero do amido de milho acidificado foi encontrado acréscimo de grupos carbonilas de 0,71-0,77 % e para grupos carboxílicos 7,8-12,8% em relação ao amido comercial. É comum amidos modificados quimicamente apresentarem mais grupos carboxílicos a carbonílicos. A estrutura porosa dos granulos facilita a difusão do ozônio e contribui para sua despolimerização levando a oxidação dos grupos carbonilas a carboxilas (CHAN et al., 2010; HOU, et al., 2007). Os resultados indicam que o amido foi oxidado, devido a porcentagem pequena de grupos carbonilas e ao aumento acima de 60% para grupos carboxilas (AN.; KING., 2009). CHAN et al., (2009) relata valores próximos aos apresentados para amido de milho oxidado por ozônio, corroborando com os resultados encontrados para este trabalho.

5.2. Caracterização dos materiais tipo hidrotalcita e seus respectivos óxidos

5.2.1.

FTIR- Espectroscopia na região do infravermelho: identificação dos grupos funcionais

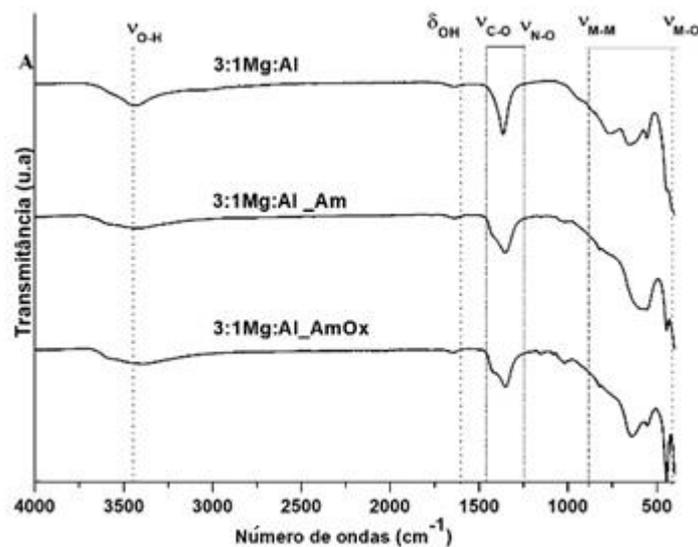
Pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho foram identificadas principais funções químicas presentes nas amostras como são demarcadas na Figura 10. A maioria dos espectros das amostras exibiram bandas de absorção similares e comuns a hidrotalcita (XIE et al., 2006).

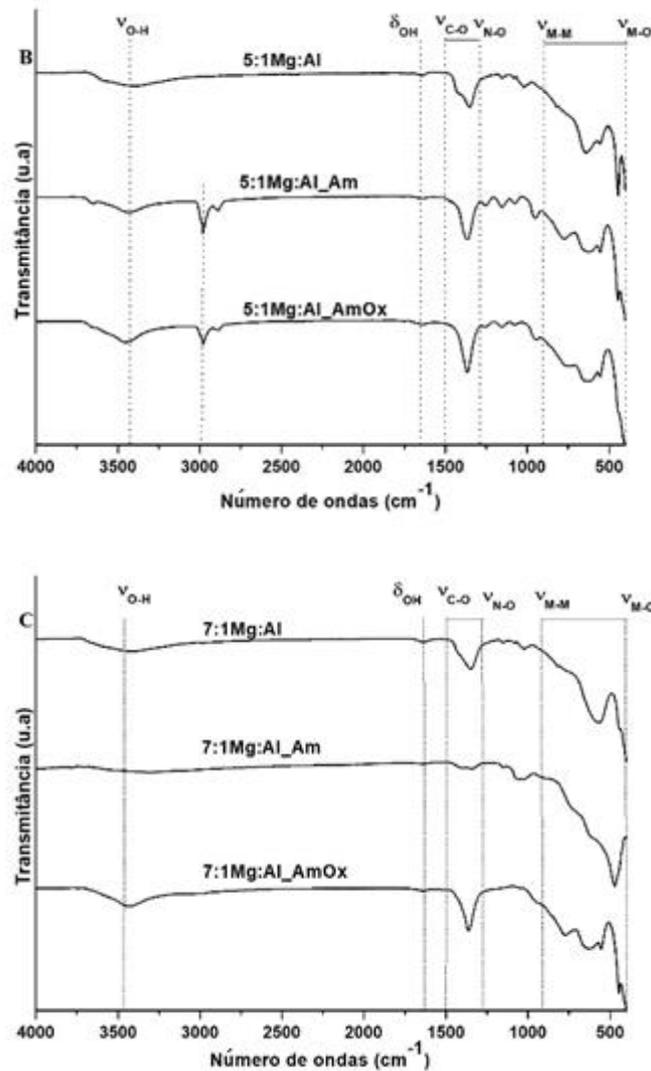
A banda em 3440 cm^{-1} foi relacionada ao estiramento vibracional O-H, dos grupos hidróxidos e moléculas de água. (LIU et al., 2015). A banda de baixa intensidade em torno de 1630 cm^{-1} é atribuída para a deformação angular dos grupos OH das moléculas de água.

A intensidade dessas duas bandas depende do tipo de ânion e quantidade de água presente nas camadas interlamelares (COELHO et al., 2017). A banda intensa em 1370 cm^{-1} está relacionada ao estiramento assimétrico $\text{C} = \text{O}$ referente ao íon carbonato e próximo a esta banda (1380 cm^{-1}) para alongamento assimétrico de íons nitratos (FARIAS et al., 2015; WANG.; YANG., 2007). A presença do íon carbonato nos materiais modificados indica que houve adsorção de CO_2 atmosférico.

Bandas entre 768 e 548 cm^{-1} estão relacionadas a modos vibracionais de deformação dos grupos hidróxidos influenciados pela quantidade dos cátions presentes (M-M) e modos vibracionais entre 540 - 570 cm^{-1} podem ser atribuídos às unidades de carbonato, ou atribuídas à rede de modos de vibração O-M-O, M-O-M e M-OH.

Figura 10. Identificação Espectros no infravermelho - FTIR-ATR dos principais grupos presentes nos HDLs, onde: (A) são HDLs sintetizados com razão molar 3:1Mg:Al; (B) HDLs sintetizados com razão molar 5:1Mg:Al; (C) HDLs sintetizados com razão molar 7:1Mg:Al





Onde, _Am faz referência ao material sintetizado com amido comum e _AmOx ao material sintetizado com amido oxidado.

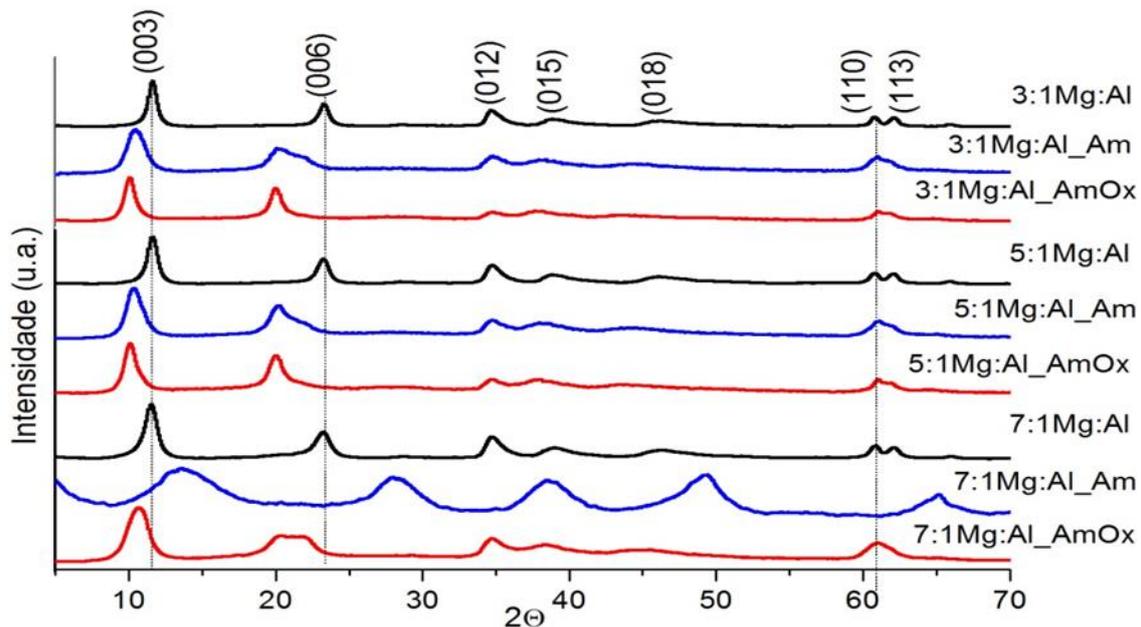
Algumas particularidades podem ser observadas como a banda menos intensa acima de 3500 cm⁻¹ aparente somente nos HDLs 5:1Mg:Al_Am e 5:1Mg:Al_AmOx, indicam a presença de grupos carboxílicos (DEL ARCO et al., 1993). AHMED, et al., (2013) relaciona estiramento vibracional próximo a 3000 cm⁻¹ a interação dos grupos hidroxilas com os íons carbonatos, mais especificamente a ligação entre H₂O-CO₃²⁻ (Figura 10 B). Na Figura 10 C o material 7:1Mg:Al_Am não apresenta bandas definidas o que sugere um elevado grau de amorfismo. Segundo CHAGAS ET AL., (2012), espectros no FTIR que não apresentam bandas bem definidas na região de menor comprimento de onda indicam ausência de cristalinidade, tal como é observado no espectro desse material.

5.2.2.

Difração de Raio X - Identificação das Fases Cristalinas.

A distribuição dos átomos na célula unitária de cada fase cristalina na amostra é caracterizada por um padrão de difração distinto. Assim, cada material cristalino tem sua própria “impressão digital”, a qual permite que os dados de difração sejam utilizados para identificação de materiais, possibilitando a realização de uma análise qualitativa de dados (BIRJEGA et al., 2005; CHAGAS et al., 2012; COELHO et al., 2017). A seguir são mostrados os difratogramas do material tipo hidrotalcita.

Figura 11. Difratogramas de raios X do material pulverizado, tipo hidrotalcita sintetizados com razão molar 3:1Mg:Al, 5:1Mg:Al e 7:1 Mg:Al e dos seus respectivos precursores modificados.



Onde, X:1Mg:Al_Am faz referência ao material sintetizado com amido comum e X:1Mg:Al_AmOx ao material sintetizado com amido oxidado

Os planos de difração (003), (006) e (012) indicam que o material sintetizado possui simetria romboédrica (3R) e o pico de maior intensidade (003) representa o valor da altura da região interlamelar (CUNHA, 2010). De modo geral, a adição do amido de milho a estes precursores também acarretou na desordem estrutural com a distorção dos picos para ângulos menores, convolveu os planos de difração (110) e (111), reduziu a cristalinidade e interferiu

diretamente nos parâmetros de rede. A diminuição da cristalinidade dos materiais é caracterizado pelo alargamento dos picos de difração (LIMA et al., 2004), o que pode estar relacionado a um conjunto de fatores tais como: elevado grau de micro deformação na rede, fator de escala de tamanho de cristalito, desordem estrutural e adsorção do material orgânico ((LANFREDI et al., 2005; REIS, 2009). Nota-se que para o material 7:1Mg:Al_Am a simetria romboédrica não foi mantida e seus picos distorcidos para ângulos maiores sendo . Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros de rede estruturais dos precursores tipo hidrotalcitas.

Tabela 4. Dados estruturais dos precursores tipo hidrotalcitas.

HDLs	a (Å)	c (Å)	D (Å)
3:1Mg:Al	3,05	23,1	48,3
3:1Mg:Al_Am	3,03	19,4	44,3
3:1Mg:Al_AmOx	3,03	19,7	95,9
5:1Mg:Al	3,05	17,2	107
5:1Mg:Al_Am	3,03	19,6	49,6
5:1Mg:Al_AmOx	3,04	19,8	76,3
7:1Mg:Al	3,05	17,3	78,5
7:1Mg:Al_Am	*	*	*
7:1Mg:Al_AmOx	16,5	18,7	39,1

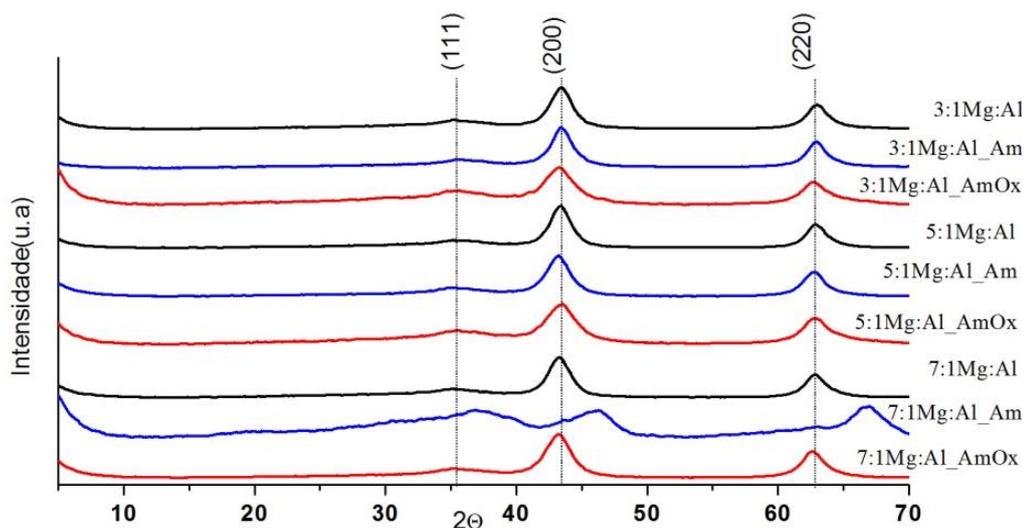
O parâmetro a (Å) revela a distância entre os cátions das lamelas tipo brucita dos HDLs e para a maioria dos precursores este padrão permanece estável e coerente com o material hidrotalcita. Para resultado encontrado na amostra 7:1Mg:Al_AmOx, pode se sugerir que o material orgânico não se manteve apenas entre o espaço interlamelar (c (Å)), como também aumentou por volta de cinco vezes a distância do raio iônico (a Å).

Os resultados encontrados para a distância das intercamadas c (Å) estão de acordo com o pico (003) apresentado na Figura 11. A amostra de 3:1Mg:Al apresenta o pico com a base mais estreita e seu valor está próximo ao descrito na literatura para material hidrotalcita (HERRERO et al., 2007). Tomando por base as referências bibliográficas os materiais com razão molar 5 e 7 observa-se um valor inferior a 23 Å e alguns dos seus respectivos precursores modificados possuem valores maiores (5:1Mg:Al_Am – 19,6 Å; 5:1Mg:Al_AmOx 19,8 Å; 7:1Mg:Al_AmOx 18,7 Å). Para análise da distância interlamelar, deve se levar em conta o tamanho e a orientação dos ânions bem como a carga das camadas

(CAVANI et al., 1991). Quando a densidade de cargas lamelares, ou do íon interlamelar aumenta, o parâmetro c decresce devido a interação das forças Coulombianas atrativas entre as lamelas positivas e a região interlamelar negativa (KOMPANY et al., 2014).

De um modo geral, as referências possuem distâncias menores em comparação aos materiais sintetizados com amido. Tal fato pode estar relacionado com o aumento da razão molar e o tamanho do contra íon (carbonato). Merece atenção o material 7:1Mg:Al_AmOx pela proximidade dos valores entre seus respectivos parâmetros a (Å) e c (Å) indicando um alto nível de amorfismo. Após o processo de calcinação a 450 °C os OMPs obtidos foram efetivamente empregados como catalisadores, apresentaram padrões de difração bastante distintos dos observados para as hidrotalcitas na Figura 11. Os difratogramas dos óxidos são apresentados na Figura 12.

Figura 12. Difratogramas de Raios X dos OMPs calcinados a 450 °C com razão molar 3:1 Mg:Al, 5:1 Mg:Al e 7:1 Mg:Al.



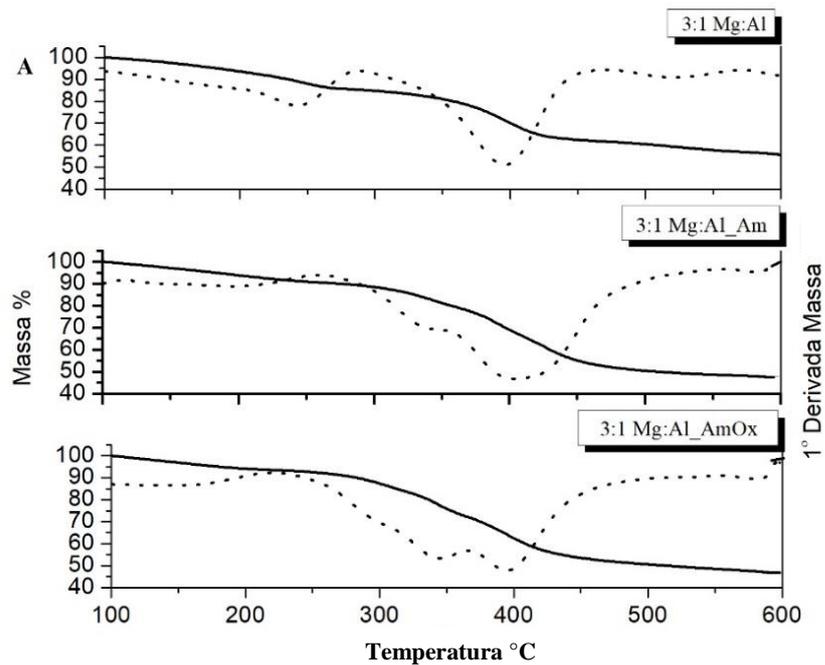
Os picos de difrações (200) e (220) são típicos para a formação de periclásio (MgO) (KUŚTROWSKI et al., 2005). Estes picos confirmam que os íons de alumínio foram altamente dispersados na estrutura do MgO sem formação de fases. Vale a ressalva que o material 7:1 Mg:Al_Am não apresenta picos definidos após o processo de calcinação como era esperado pelo perfil estrutural apresentado pelo espectro de infra vermelho e o difratograma de Raio X .

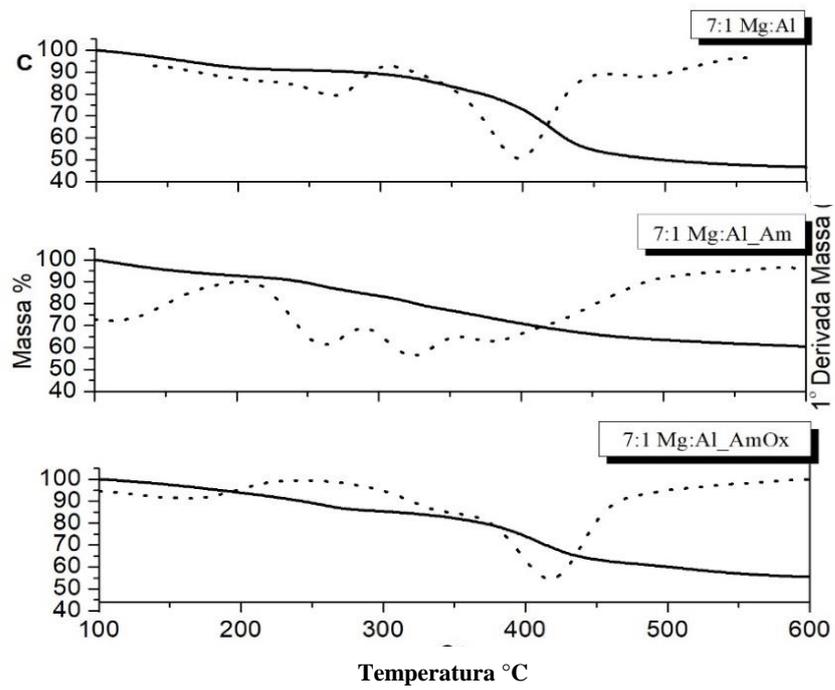
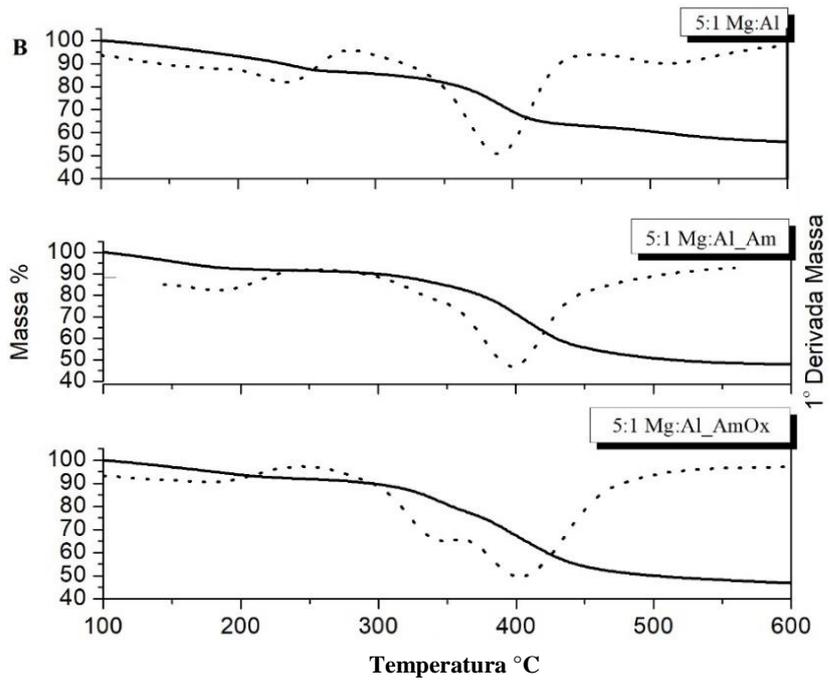
5.2.3.

Decomposição térmica dos HDLs - TGA

O processo de decomposição térmica pode ser descrito em três etapas consecutivas e comuns: entre 100 - 240 °C correspondente à remoção de moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície do material. De 240 a 400 °C o segundo evento está associado a descarbonatação e desidroxilação das camadas juntamente com decomposição da matéria orgânica restante provocando o colapso das estruturas lamelares. Finalmente, acima de 400 °C ocorre o início formação dos óxidos mistos (MILLANGE et al., 2000). A Figura 13 apresenta os perfis de decomposição térmica dos materiais de referência e seus respectivos precursores modificados.

Figura 13. Primeira derivada das curvas de TGA dos materiais sintetizados realizados em atmosfera de nitrogênio, de 100 a 600 °C com taxa de aquecimento de 50 °C min⁻¹, sendo (A) materiais sintetizados com a razão molar 3:1 Mg:Al, (B) 5:1 Mg:Al, (C) 7:1 Mg:Al.





A inserção do amido não acarretou em mudanças significativas no perfil de decomposição térmica dos materiais com razão molar 3:1 (Figura 13A). A primeira perda de massa corresponde a cerca de 10-12% da massa total enquanto a segunda corresponde a cerca de 38%.

O evento apontado pela derivada nos materiais modificados entre 300 e 400 °C está associado a decomposição térmica do amido. Para os materiais de 5:1 a primeira perda de massa do material de referência acontece próximo a 250 °C, já nos materiais modificados esse evento ocorre antes do previsto (200 °C). Merece atenção a diferença da perda de massa dos materiais modificados e sintetizados nas razões molares 3:1 e 5:1 entre os seus respectivos materiais de referência (sem a presença de amido). Há uma diferença de 15% da perda total de massa indicando que o amido foi inserido no material provocando alterações na estrutura dos precursores.

Os materiais com razão molar 7:1 apresentam as maiores mudanças no perfil de decomposição térmica em relação aos demais materiais. O material 7:1 Mg:Al tem o término do primeiro evento acima de 300 °C, enquanto o material 7:1 Mg:Al_AmOx próximo a 230 °C. A diferença na perda de massa entre esses dois óxidos mantém se próxima a 15% como também foi observado na Figura 13 B. O precursor 7:1 Mg:Al_Am não apresenta eventos bem definidos, tal fato pode ser atribuído a seu elevado grau de amorfismo. Nota-se que com o aumento da razão molar, maiores foram as mudanças no perfil térmico, contudo a porcentagem da perda de massa total não ultrapassou 50% para nenhum dos materiais.

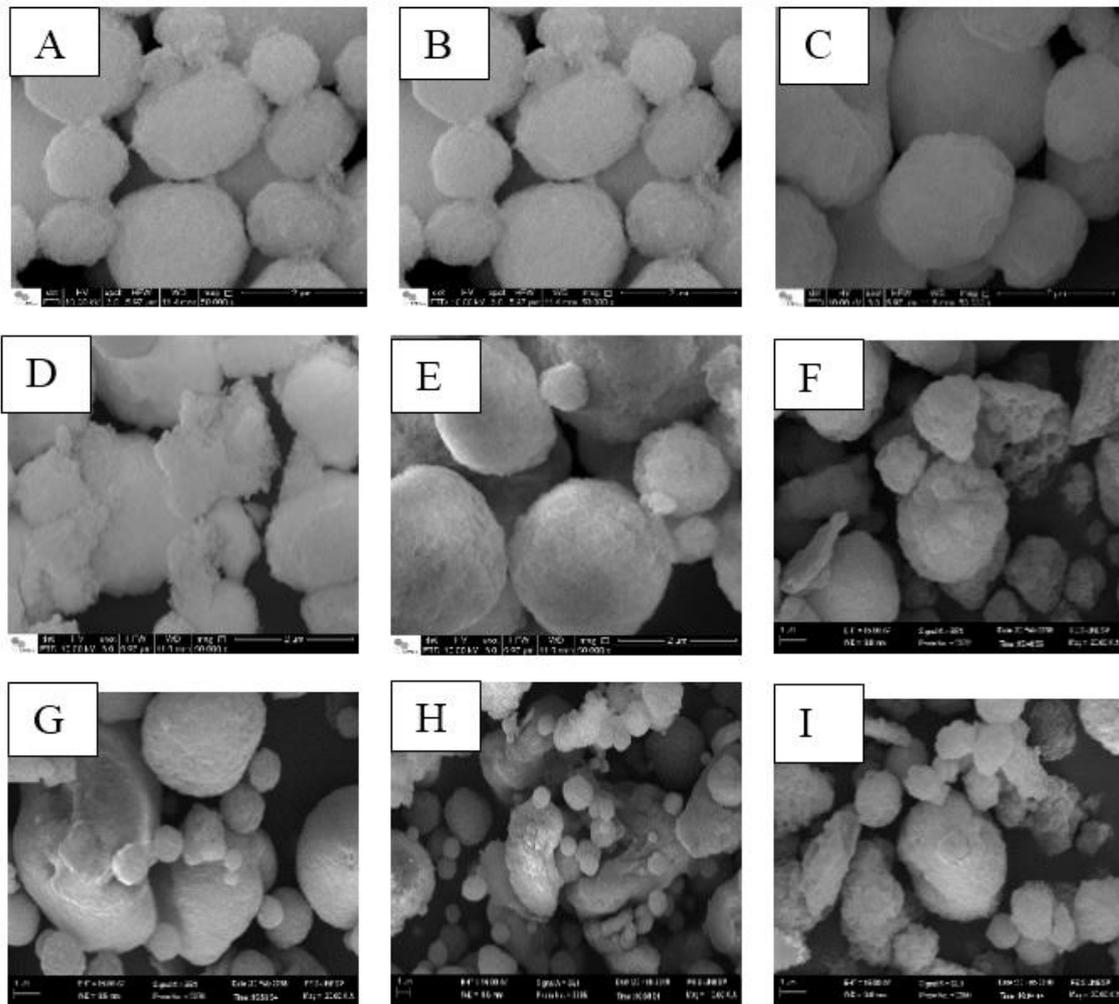
Segundo TRAKARNPRUK; PORTANGJITLIKIT (2008), OMPs provenientes de materiais tipo hidrotalcita apresentam a formação de periclásio e espinélio quando calcinados respectivamente abaixo e acima de 500°C. Acima de 450°C observa-se uma pequena perda de massa, devido aos resíduos da calcinação e a formação dos oxihidróxidos mistos e material amorfo (CHAGAS et al., 2012). Nesta etapa entre 500 e 600 °C a perda total de massa para os precursores variou pouco, cerca de 6 a 8 %.

5.2.4.

Microscopia de Varredura Eletrônica

As micrografias eletrônicas de varreduras dos OPMs de referência e seus respectivos precursores modificados bem como suas características morfológicas são mostradas na Figura 14.

Figura 14. Micrografias eletrônica de varredura (MEV) dos OPMs com ampliação de 2 μ m. A – 3:1Mg:Al; B – 5:1Mg:Al C – 7:1Mg:Al; D- 3:1Mg:Al_Am; E - 5:1Mg:Al_Am; F - 7:1Mg:Al_Am; G - 3:1Mg:Al_AmOx; H - 5:1Mg:Al_AmOx; I - 7:1Mg:Al_AmOx



Os materiais de referência apresentam geometria esférica bem definida com tamanhos diferentes e com a inserção do amido é notório a deformação geométrica. Para os óxidos analisados não é observado a formação de canais como era esperado pela evolução da água e dos íons carbonatos, ou do amido de milho. Percebe-se que a camada superficial é pouco porosa, o que mostra que a S_{BET} está mais relacionada com a área criada entre uma esfera e outra.

5.2.5.

Acidez, Basicidade e S_{BET}

Como o processo da reação de transesterificação acontece na superfície do sólido utilizado como catalisador, é necessário conhecer a sua área superficial e propriedades como acidez e basicidade (BERNARDO, 2010). O aumento da área superficial tem sido relacionado à formação de canais na estrutura do material durante a evolução de vapor d'água e gás carbônico (CAVANI *et al.*, 1991; RIVES, 2002). Logo, o material em forma de micro, ou nano esferas facilita a evolução do vapor d'água e gás carbônico e pode facilitar a interação dos sítios ácidos e básicos do catalisador na reação de transesterificação. Os valores obtidos para área superficial, acidez e basicidade dos OMPs são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Propriedades físicas dos óxidos oriundos dos HDLs com diferentes razões molares $Mg^{+2}:Al^{+3}$ e seus homólogos modificados.

Óxidos (OMPs)	S_{BET}^a	Acidez ^b	Basicidade ^c	Basicidade/ Acidez
3:1 MgAl	306,3	1,02	1,16	1,14
3:1 MgAl_Am	508,3	1,06	0,59	0,56
3:1 MgAl_AmOx	800,1	1,37	0,55	0,40
5:1 MgAl	418,2	1,02	0,86	0,84
5:1 MgAl_Am	561,4	0,70	0,57	0,81
5:1 MgAl_AmOx	437,3	1,41	0,77	0,55
7:1 MgAl	479,4	1,08	0,97	0,90
7:1 MgAl_Am	428,3	1,20	0,40	0,33
7:1 MgAl_AmOx	408,1	1,42	0,69	0,49

^a $m^2 g^{-1}$; ^b mmol Butilamina g^{-1} ; ^c mmol $CO_2 g^{-1}$;

Geralmente os óxidos modificados apresentam áreas maiores que os OMPs convencionais, assim como demonstrado no material 3:1Mg:Al e seus respectivos óxidos. Mas, no caso do material com razão molar 7:1 ocorreu o inverso, 7:1Mg:Al apresentou a maior S_{BET} , enquanto os óxidos sofreram redução. E um terceiro comportamento é observado, quando analisamos os precursores 5:1, em que os óxidos 5:1MgAl_AmOx reduziu e 5:1Mg:Al_Am aumentou em relação ao seu material de referência. Mesmo sem um padrão definido, os resultados dos materiais produzidos com auxílio do *spray dryer* são maiores do que os reportados na literatura. Há vários resultados sobre área superficial em materiais do tipo hidrotalcita modificados: Mancini, (2017) - S_{BET} $371\text{m}^2\text{g}^{-1}$ utilizando Ga^{3+} ; Álvarez et al., (2014) - S_{BET} entre 105 e $136\text{m}^2\text{g}^{-1}$ com Ni^{2+} ; e COELHO et al., (2017), $137\text{m}^2\text{g}^{-1}$ com amido de milho comercial, mas poucos relacionados a técnica de pulverização (MA et al., 2016)

. LIU et al., (2015) afirmam que o aumento da capacidade de adsorção de CO_2 (basicidade) está mais relacionado às características químicas do material do que a área superficial específica. De tal modo, o amido de milho acidificado provocou aumento na acidez e decréscimo na basicidade. Correlacionando S_{BET} com a acidez e basicidade a hipótese de quanto maior a área superficial maior a quantidade de sítios ácidos e básicos presentes na superfície dos óxidos, não se faz jus com os resultados da Tabela 5.

Como por exemplo, o óxido do precursor 3:1MgAl_Am_Ox com $800\text{m}^2\text{g}^{-1}$ possui uma das menores razões basicidade/acidez, indicando que este óxido possui caráter mais ácido e seus sítios estão dispersos em uma área superficial maior. Os sítios ácidos e básicos são provenientes dos íons metálicos e estes possuem concentrações que foram definidas e determinadas durante a síntese das hidrotalcitas. Logo, as quantidades de sítios ativos também são pré-definidos e conseqüentemente ao aumentar a área superficial pode se levar a uma diminuição de sítios ativos/área na superfície dos óxidos. Em outras palavras, o aumento da S_{BET} não implica necessariamente no aumento da exposição dos sítios na superfície dos óxidos.

5.2.6.

Ensaio Catalítico dos Óxidos.

Segundo TRAKARNPRUK; PORTANGJITLIKIT (2008) OMPs utilizados na transesterificação de triacilgliceróis apresentam formação de periclásio e espinélio quando calcinados abaixo e acima de 500°C respectivamente. Assim, os testes catalíticos e os reusos

foram realizados em duplicata com materiais calcinados em duas temperaturas diferentes, 450 e 600°C.

A partir da média apresentada na primeira conversão a 450°C, os óxidos que apresentaram os três melhores e os três piores rendimentos foram selecionados para realizar o teste comparativo a 600°C. O biodiesel produzido foi quantificado por GC-FID e os resultados obtidos apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Média do percentual de rendimento dos ésteres etílicos no primeiro e segundo ciclo de uso referente aos materiais calcinados a 450 e 600 °C.

Óxidos	Rendimento (%)			
	450°C		600°C	
	1°	2°	1°	2°
3:1Mg:Al	36,2	21,2	30,2	20,6
3:1Mg:Al_Am	33,1	11,2	19,6	10,9
3:1Mg:Al_AmOx	11,2	7,25	7,9	6,8
5:1MgAl	25,6	9,2	*	*
5:1Mg:Al_Am	22,1	12,3	*	*
5:1Mg:Al_AmOx	13,2	10,5	19,1	15,3
7:1Mg:Al	23,3	11,3	*	*
7:1MgAl_Am	7,6	6,2	5,3	4,7
7:1MgAl_AmOx	27,0	10,9	13,4	9,7

* sem análise no ciclo a 600 °C

Os melhores rendimentos foram obtidos com os óxidos dos precursores 3:1Mg:Al (36,2%), 3:1Mg:Al_Am (33,1%) e 7:1Mg:Al_AmOx (27,0%). Coincidentemente o melhor resultado de rendimento de biodiesel possui a menor área superficial dos óxidos (Tabela 5), indicando que a concentração sítios catalíticos por área superficial favoreceu a formação de ésteres monoalquílicos para este caso. Alguns artigos apresentam resultados semelhantes com os obtidos para materiais de referência. SHUMAKER et al., (2008) apresentam valores de conversão entre 20 e 13 % de rendimento para OMPs de Mg/Al calcinados a 450°C. FENG et al. (2010), taxas de conversão de 24% e ÎLGEN et al. (2007) evidencia que a presença de matérias orgânicos durante a síntese dos precursores no meio reacional pode promover aglutinação do material quando calcinado, além de ocasionar queda no rendimento da reação.

Nota-se que a conversão decai do material de referência para o amido e deste último para o oxidado. Há exceção para o óxido do precursor 7:1Mg:Al_AmOx, que apresenta valor superior à sua referência. No teste comparativo os maiores valores a 450 °C são também os que sofrem as maiores variações no rendimento de biodiesel e os menores permanecem mais estáveis. O óxido proveniente do precursor 5:1MgAl_AmOx apresenta conversão maior em 600°C, sendo o único material com esse padrão de comportamento.

6. CONCLUSÕES

O processo de oxidação do amido de milho via ozonólise foi realizada como esperado, e a presença de amido juntamente com o aumento na razão molar Mg:Al resultou em variações nas características estruturais como o aumento na área superficial específica e modificações na capacidade de adsorção de CO₂ e n-butilamina.

Essas mudanças juntamente com as caracterizações feitas por *TG* e *XDR* indicam que houve adsorção do amido de milho comum e oxidado nos precursores dos óxidos. O material 7:1Mg:Al_Am demonstrou características bem atípicas aos demais materiais que acarretou na desativação do mesmo durante a reação de transesterificação, apresentando a menor taxa de rendimento.

O baixo rendimento dos catalisadores não pode ser atribuído a um fator específico, de um modo geral, o aumento da acidez não colaborou para o aumento do rendimento de biodiesel e o aumento da área superficial, não significa necessariamente, aumento de sítios ativos na superfície dos OMPs. A série 3:1 Mg:Al apresenta os parâmetros e características mais próximas ao material tipo hidrotalcita, como também dois dos três melhores resultados para o rendimento de biodiesel.

7. ESTUDOS EXTRAS

7.1. Influência da solução titulante, pH e processo de secagem.

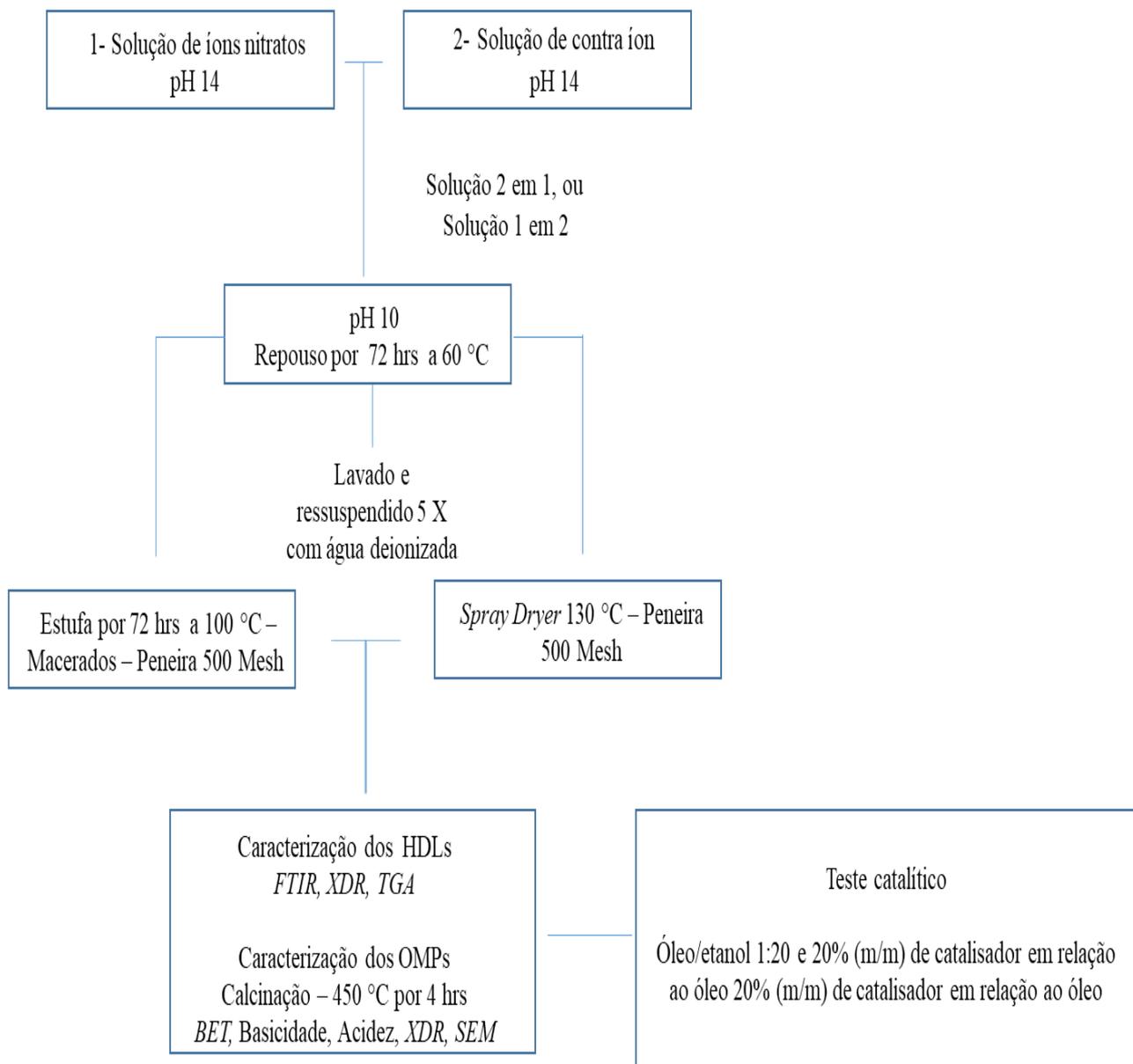
Na tentativa de estudar alguns parâmetros que possam melhorar o rendimento e estudar as influências na ordem das soluções titulantes, pH e o processo de secagem, novas sínteses das hidrotalcitas precursoras dos OMPs foram realizadas. A hipótese levantada consiste em realizar a coprecipitação das soluções em pH extremamente alcalino, assim a solução dos íons nitratos complexados e o amido oxidado totalmente desprotonado ao serem ajustadas em pH 10 poderiam formar sólidos com maior grau de cristalinidade.

Inicialmente todas as soluções foram preparadas na razão molar 3:1 respeitando a metodologia descrita neste trabalho e em seguida ajustadas para pH 14. Primeiramente a solução de nitratos foi gotejada na solução de contra íons (carbonato para referência e amido oxidado para o material modificado) sobre agitação constante a 60 °C para posteriormente ter o pH ajustado a 10 com HNO₃ 1 mol L⁻¹. Posteriormente o mesmo processo foi feito, porém com a solução do contra íon sendo gotejada a solução de nitratos.

Os materiais que foram coprecipitados com a solução de nitratos sendo gotejada na solução de contra íons recebem a identificação C em sua nomenclatura e quando o inverso foi realizado a identificação é dada pela letra I. Para os materiais que foram macerados é acrescentado a identificação M e para os pulverizados S, assim como exemplo, o precursor 3:1 Mg:Al_AmOx_CM é um material com amido oxidado, onde a solução de nitratos foi gotejada na solução de contra íons, seco em estufa e macerado.

Após os processos de coprecipitações, os sistemas foram mantidos por 72 horas para o amadurecimento dos cristais e os precipitados foram lavados e ressuspensos em água destilada por 5 vezes. Metade da massa de sólido obtida para cada sistema foi secado em estufa a 100 °C por 12 horas e a outra metade foi secado por pulverização com temperatura de entrada e saída a 60 °C e 130 °C respectivamente. Após separação de uma alíquota (1,0 g), o material foi calcinado em mufla a 450 °C por 4 horas (HÁJEK et al., 2015). Os óxidos que foram submetidos ao processo de secagem pela estufa a 100 °C foram triturados em almofariz e passados por peneira granulométrica de 500 mesh (BERTEL). O material pulverizado foi apenas peneirado para a padronização do tamanho máximo de partículas. Vale a ressalva que todas as caracterizações dos materiais nesta etapa também obedeceram as metodologias descritas nesta dissertação.

A Figura S 1 representa um esquema resumido desta nova metodologia. Figura S 1. Esquema resumido da obtenção do óxido e a síntese de seu precursor (HDLs) por coprecipitação e respectivas análises.

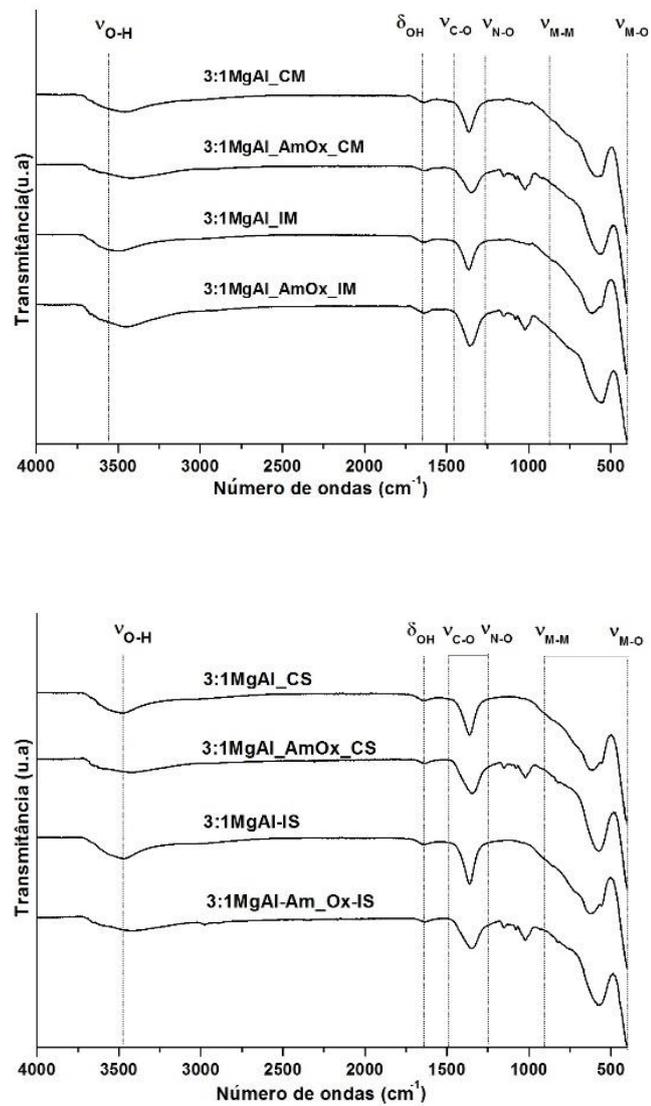


7.2. Resultados e discussões

7.2.1.

Espectroscopia na região do infravermelho: identificação dos grupos funcionais.

Figura S 2. Espectroscopia dos materiais com razão molar 3:1 Mg:Al onde a primeira figura representa os materiais macerados e a segunda os pulverizados.

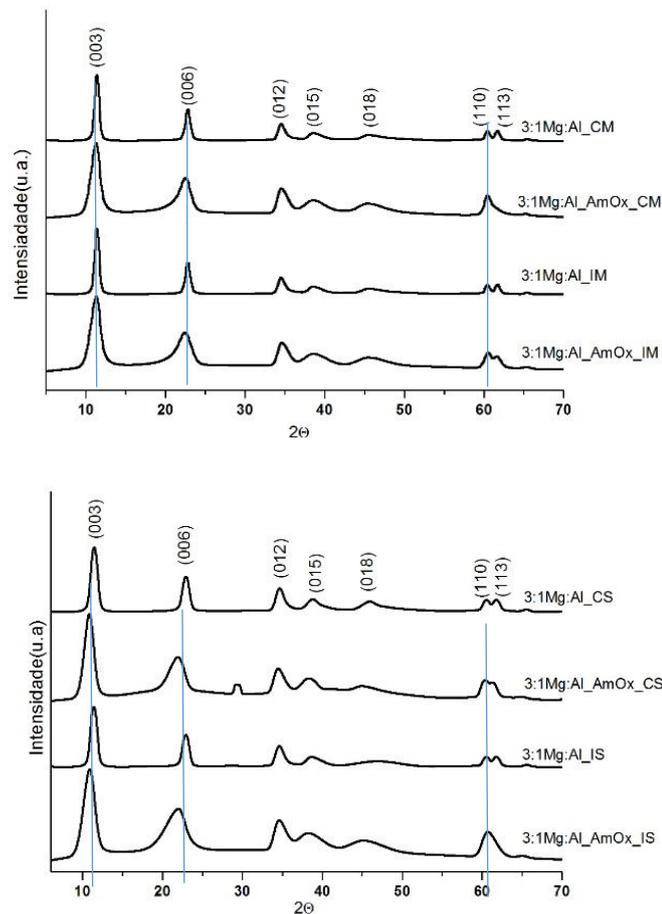


As bandas comuns ao material tipo hidrotalcita foi identificada pelo espectro de infravermelho. A principal mudança observada nos espectros é a banda próximo a 1000 cm^{-1} referente ao estiramento vibracional das ligações C-O, C=O, O-C-O, dos grupos glicosídicos do amido (MATTA, 2015). Percebe se que esta banda aparece exclusivamente nos materiais modificados indicando a presença do mesmo no meio.

7.2.2.

Difração de Raio X - Identificação das Fases Cristalina

Figura S 3. Difratograma dos materiais de referências e modificados com amido de milho oxidado com razão molar 3:1 Mg:Al, onde a primeira figura representa os materiais macerados e a segunda os pulverizados antes do processo de calcinação.



Os índices de Miller representados no difratograma são típicos para o material hidrotalcita. Nota –se um estreitamento da base dos picos quando comparados os primeiros hidrotalcita. Nota –se um estreitamento da base dos picos quando comparados os primeiros

materiais sintetizados neste trabalho. O deslocamento dos picos para ângulos menores é visível apenas para os materiais que foram pulverizados.

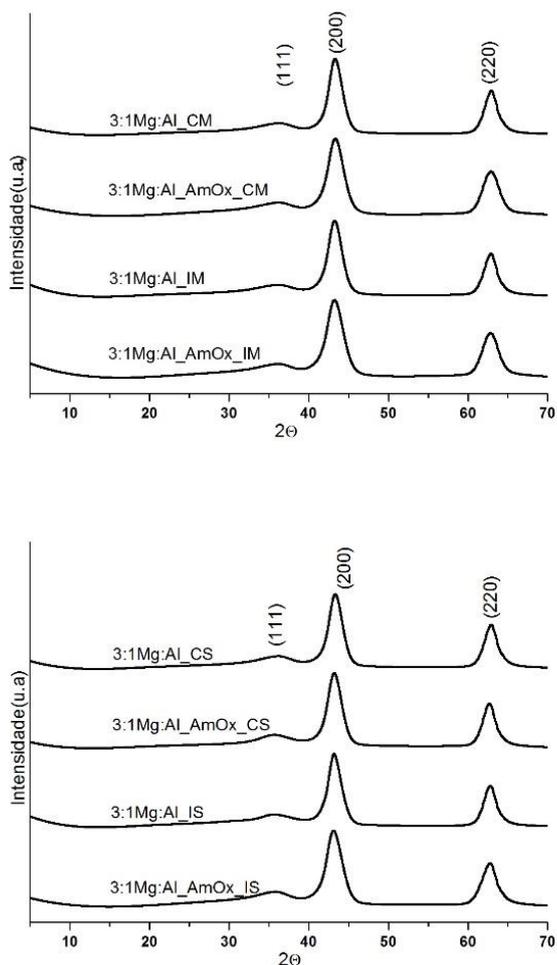
Neste caso, a técnica de secagem por pulverização contribuiu, ou foi capaz de provocar mudanças estruturais nos HDLs. No material 3:1 Mg:Al_AmOx_CS a pequena banda aparente próximo a 30° indica a presença de íons nitratos, mostrando que o processo de lavagem foi insuficiente (COELHO et al., 2017). Para analisar melhor esses efeitos, os parâmetros de rede são expostos na Tabela 1 S.

Tabela S 1. Parâmetros de rede dos HDLs onde, a é a distância entre os cátions, c distância intercamadas e D o tamanho dos cristalitos.

Precursor	a (Å)	c (Å)	D (Å)
3:1MgAl_CS	3,1	17,4	72,4
3:1MgAl_AmOx_CS	3,1	18,1	56,0
3:1MgAl_IS	3,0	17,4	75,3
3:1MgAl_AmOx_IS	3,0	18,1	42,1
3:1MgAl_CM	3,1	17,5	86,9
3:1MgAl_AmOx_CM	3,1	17,6	57,3
3:1MgAl_IM	3,0	17,5	134,8
3:1MgAl_AmOx_IM	3,1	17,6	51,6

Os parâmetros a (Å) e c (Å) apresentam uma uniformidade entre os valores indicando que nos materiais modificados o amido oxidado foi altamente difundido no meio e provocou o decréscimo no tamanho do cristalito. Este último fato é atribuído a atração das forças Coulombianas entre as cargas negativas dos grupos carboxílicos do amido juntamente com as cargas positivas das lamelas tipo brucita. Vale a ressalva que o tamanho do cristalito dos HDLs vai influenciar diretamente na evolução da água e dos carbonatos durante o processo de calcinação, facilitando a exposição dos sítios catalíticos a superfície dos óxidos. Na figura S 4 é mostrado o difratograma dos materiais de referências e modificados com amido de milho oxidado.

Figura S 4. Difratoograma dos materiais de referências e modificados com amido de milho oxidado com razão molar 3:1 Mg:Al onde a primeira figura representa os materiais macerados e a segunda os pulverizados após o processo de calcinação a 450 °C.

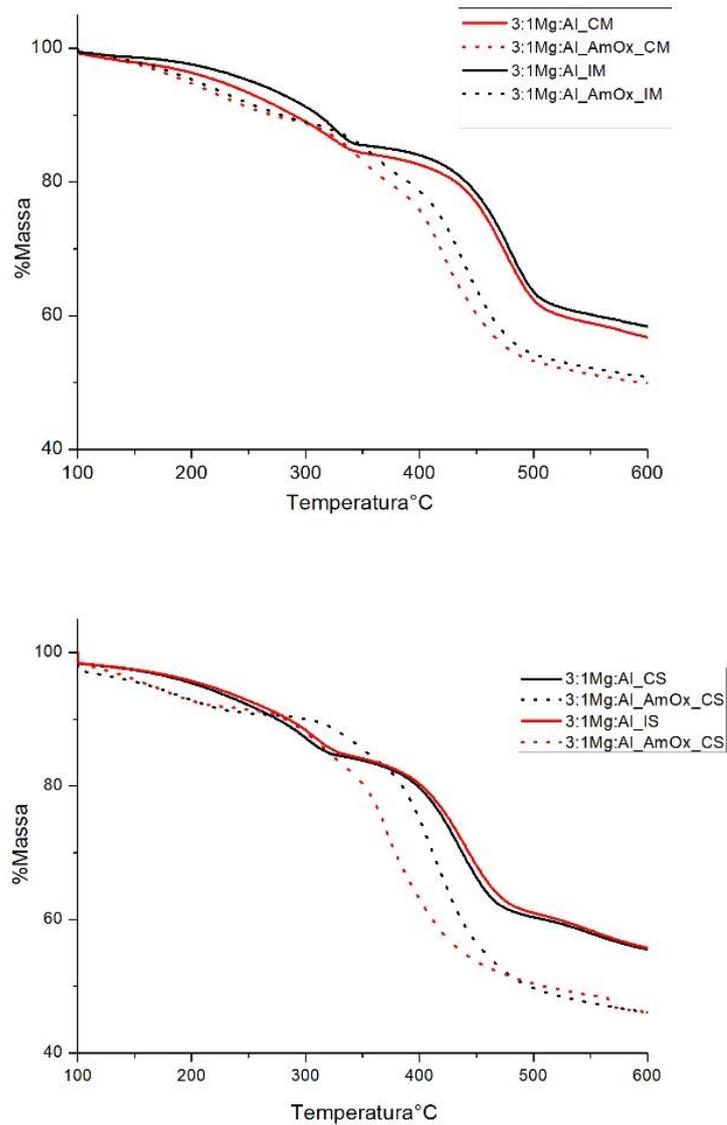


Os índices de Miller identificados no difratograma dos óxidos indicam a formação de periclásio. Tal fato evidencia que o íon de alumínio foi disperso por toda estrutura e a inserção do amido oxidado não acarretou em mudanças estruturais.

7.2.3.

Decomposição térmica dos HDLs – TGA

Figura S 5. Termograma (100 – 600 °C) dos materiais de referências e modificados com amido de milho oxidado com razão molar 3:1 Mg:Al, onde a primeira figura representa os materiais macerados e a segunda os pulverizados



De maneira geral, não há mudanças significativas nos termogramas dos materiais pulverizados para os macerados. Os eventos terminam em temperaturas próximas e apresentam perdas de massa equivalentes. Como era esperado, os precursores com amido

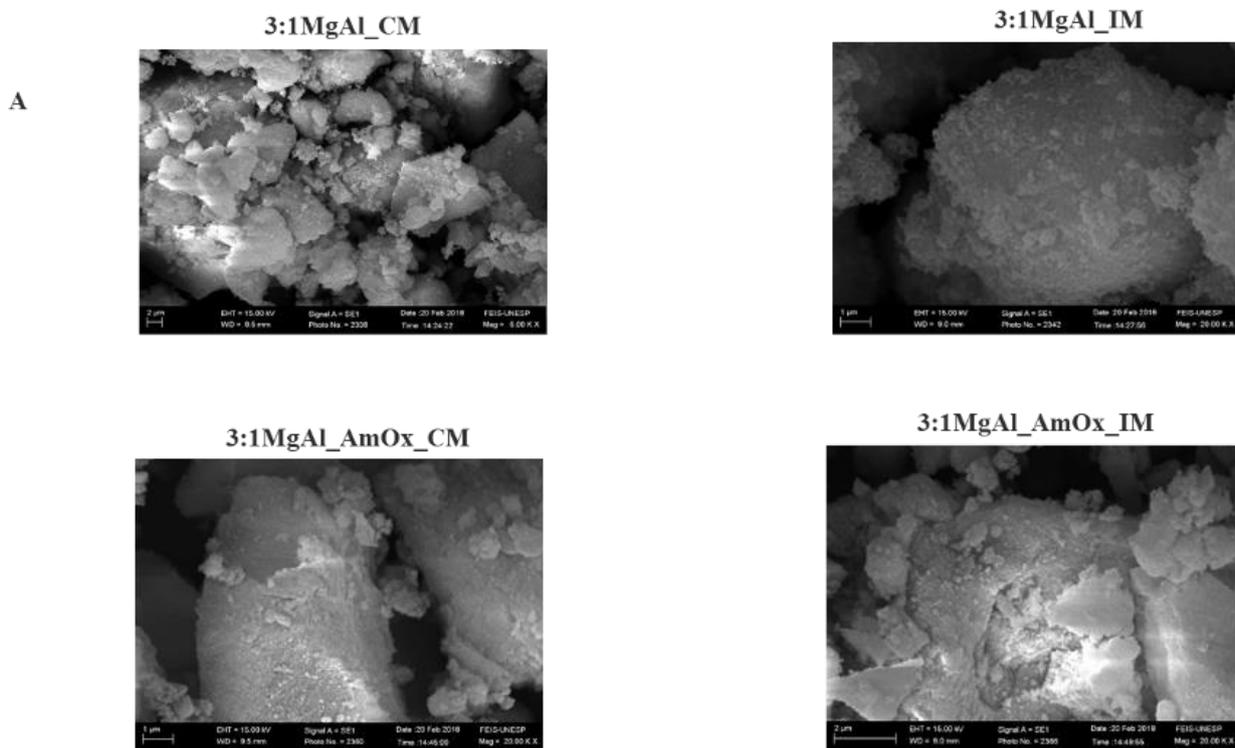
oxidado apresentam uma variação no percentual de perda de massa maior (cerca de 10 a 12 %) que suas respectivas referências.

7.2.4.

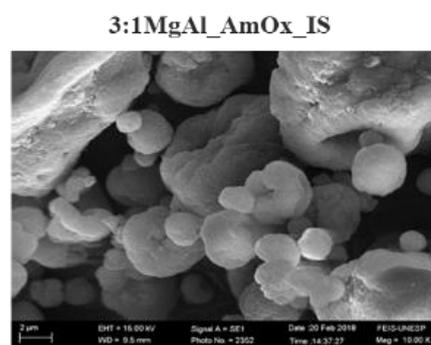
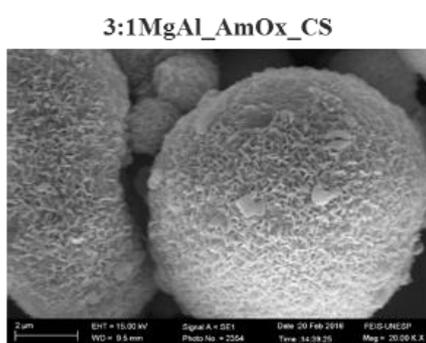
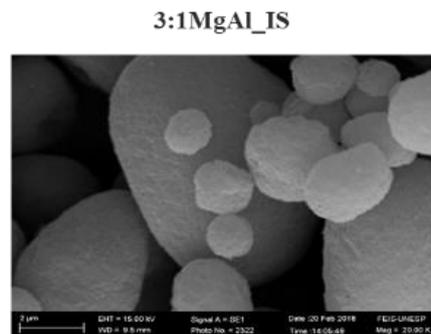
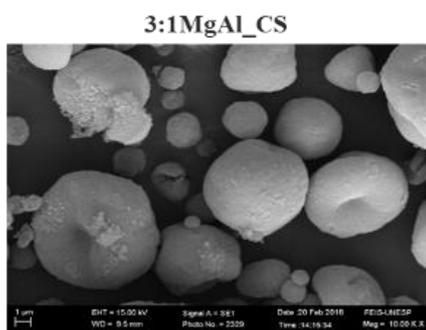
Microscopia de Varredura Eletrônica

As características morfológicas dos materiais sintetizados foram verificadas por SEM e a Figura S6 mostra as micrografias do material sintetizado na presença do amido oxidado e das suas respectivas referências após a calcinação a 450 °C.

Figura S 6. Micrografias eletrônica de varredura (MEV) dos OPMs, calcinados a 450 °C e ampliação de 2 µm. A – Materiais macerados; B – Materiais Pulverizados.



B



Os materiais que foram secos em estufa e macerados apresentam superfícies mais rugosas e irregulares em relação aos materiais pulverizados. A principal mudança na morfologia dos óxidos é a conformação esférica atribuída a técnica de pulverização. Nota-se que os precursores pulverizados possuem esferas de tamanho irregular.

7.2.5.

Acidez, basicidade, SBET e rendimento de biodiesel

Inicialmente acreditava-se que quanto maior a área superficial, maior seria a possibilidade de encontrar sítios catalíticos ativos e assim maior rendimento de biodiesel, entretanto não foi possível estabelecer essa relação com os resultados anteriores apresentados. Na Tabela S 2 é mostrado os resultados das propriedades dos óxidos envolvendo S_{BET} , acidez, basicidade e média do rendimento de biodiesel.

Tabela S 2. Propriedades físicas dos Óxidos oriundos dos HDLs: área superficial específica, acidez, basicidade, rendimento de biodiesel.

Óxidos (OMPs)	BET ^a	Acidez ^b	Basicidade ^c	Acidez / Basicidade	Rendimento Biodiesel ^d	Rendimento Biodiesel Reuso ^d
3:1MgAl_CS	202,7	0,84	0,32	2,63	27,6	27,2
3:1MgAl_AmOx_CS	128,1	0,80	0,74	1,08	43,9	36,8
3:1MgAl-IS	191,6	0,87	0,22	3,95	50,4	31,1
3:1MgAl-Am_Ox_IS	196,9	0,79	0,49	1,61	41,9	34,8
3:1MgAl_CM	250,7	0,97	0,49	1,98	45,6	11,8
3:1MgAl_AmOx_CM	282,6	0,23	0,53	0,43	36,6	10,6
3:1MgAl_IM	233,9	1,05	0,48	2,19	11,9	5,5
3:1MgAl_AmOx_IM	313,6	0,98	0,55	1,78	16,7	6,5

^a m² g⁻¹; ^b mmol Butilamina g⁻¹; ^c mmol CO₂ g⁻¹; ^d percentual (%)

A introdução do amido oxidado promoveu a redução da acidez e aumento na basicidade refletindo no aumento rendimento do biodiesel. Nos primeiros precursores apresentados o maior rendimento foi atribuído ao material 3:1Mg:Al com 36% enquanto nesta etapa o material 3:1MgAl-IS atingiu mais de 50%.

No reuso, os óxidos provenientes dos precursores pulverizados permanecem mais estáveis indicando que o deslocamento observado no difratograma não influencia negativamente nos rendimentos dos mesmos. A secagem via *spray dryer* considerada como responsável pelo aumento na S_{BET} não pode ser aplicada para os resultados apresentados na Tabela 2 S, pois os materiais que foram macerados apresentam em sua maioria áreas superficiais maiores.

8. CONCLUSÃO

As mudanças realizadas nos estudos dos materiais suplementares refletiram diretamente no melhoramento da cristalinidade dos HDLs. A inserção do amido oxidado interfere diretamente nos sítios ácidos e básicos dos catalisadores. Novamente o aumento da área superficial específica não é sinônimo de mais sítios ativos expostos. Todas as mudanças corroboraram de maneira geral para características estruturais destes precursores possibilitando o aumento no rendimento materiais como 3:1MgAl_AmOx_CS, 3:1MgAl-IS, 3:1MgAl-Am_Ox_IS e 3:1MgAl_CM.

9. REFERÊNCIAS

AGEITEC. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Disponível em: <[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Transesterifica%25E7%25E3o+1_000g76oa dw902wx5ok0wtedt36958h0l.pdf](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Transesterifica%25E7%25E3o+1_000g76oa%20dw902wx5ok0wtedt36958h0l.pdf)>. Acesso em 01 de julho de 2016.

AHMED, M. H., BYRNE, J. A., MCLAUGHLIN, J. A. D., ELHISSI, A., & AHMED, W. Comparison between FTIR and XPS characterization of amino acid glycine adsorption onto diamond-like carbon (DLC) and silicon doped DLC. **Applied Surface Science**, v. 273, p. 507-514, 2013.

ALCAZAR-ALAY, S. C.; MEIRELES, M. A. Al. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Sci. Technol (Campinas)**, Campinas, v. 35, n. 2, p. 215-236, 2015

ALBUQUERQUE, M. C. G., MACHADO, Y. L., TORRES, A. E. B., AZEVEDO, D. C. S., CAVALCANTE JR, C. L., FIRMIANO, L. R., & PARENTE JR, E. J. S. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. **Renewable Energy**, v. 34, n. 3, p. 857-859, 2009.

ÁLVAREZ, D.; COLLAZO, A.; NÓVOA, X. R.; PÉREZ, C. The anticorrosive properties of sol-gel films doped with hydrotalcite nanoparticles applied on tinplate. *Electrochimica Acta*. v. 131, p. 137–147. 2014

AN, H. J.; KING, J. M. Using ozonation and amino acids to change pasting properties of rice starch. **Journal of Food Science**, v. 74, n. 3, 2009.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=73292&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1447357548980>>. Acesso em 12 de janeiro de 2018 .

ANTCZAK, M. S., KUBIAK, A., ANTCZAK, T., BIELECKI, S., Enzymatic Biodiesel Synthesis – Key Factors Affecting Efficiency of the Process. **Renewable Energy**, v. 34, p. 1185-1194, 2009.

APROBIO. Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil. Disponível em: <<http://aprobio.com.br/imprensa/aprobio-na-midia/page/3/>>. Acesso em 16 de novembro de 2016.

ARMOR, J. N., BRAYMER, T. A., FARRIS, T. S., LI, Y., PETROCELLI, F. P., WEIST, E. L., ... & SWAMY, C. S. Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N₂O in simulated process streams. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 7, n. 3-4, p. 397-406, 1996.

ARRUDA, C. C.; CARDOSO P. H. L.; DIAS, I. M. M.; SALOMÃO, R. Hydrotalcite (Mg₆Al₂(OH)₁₆(CO₃)·4H₂O): A Potentially Useful Raw Material for Refractories. **Interceram – Refractories manual**. v. 62, p. 187-191. 2013.

BERNARDO, J. R. M. Catalisadores heterogêneos básicos para a produção de biodiesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. 2010.

BIRJEGA, R.; PAVEL, O. D; COSTENTIN, G.; CHE, M; ANGELESCUET, E. Rare earth elements modified hydrotalcites and corresponding mesoporous mixed oxides as basic solid catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 288, p. 185-193. 2005.

BMCR. Boletim mensal dos combustíveis renováveis. Ministério de Minas e Energia - Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis e Departamento de Combustíveis Renováveis. ed. 96. julho. 2016. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138769/1732805/Boletim+DCR+n%C2%BA+96+-+julho+de2+016.pdf/9db5f193-af66-4124-80c1-0abc74ed63f7>. Acesso em 10 de abril de 2018.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, p. 2839–2849. 2012.

BRUNSCHWIG, C.; MOUSSAVOUA, W.; BLIN, J. Use of bioethanol for biodiesel production. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 38, p. 283-301. 2012.

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

CARDOSO, L. P. Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO₃. Dissertação de Mestrado em Química da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 2002.

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

CHAGAS, L. H.; FARIAS, S. B. P. de ; LEITÃO, A. A.; DINIZ, R.; CHIARO; S. S. X.; SPEZIALI, N.L.; ABREU, H.A. DE; 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.

CHAN, HUI T.; BHAT, RAJEEV; KARIM, ALIAS A. Physicochemical and functional properties of ozone-oxidized starch. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 57, n. 13, p. 5965-5970, 2009.

CHAN, HUI-TIN; BHAT, RAJEEV; KARIM, ALIAS A. Effects of sodium dodecyl sulphate and sonication treatment on physicochemical properties of starch. **Food Chemistry**, v. 120, n. 3, p. 703-709, 2010.

CHAVES, Maria Cecília de Carvalho; GOMES, Carlos Francisco Simões. Avaliação de biocombustíveis utilizando o apoio multicritério à decisão. **Prod.**, São Paulo , v. 24, n. 3, p. 495-507, 2014 .

CHEN, L., XIE, X., WANG, B., WANG, K., & XIE, J. Spherical nanostructured Si/C composite prepared by spray drying technique for lithium ion batteries anode. **Materials Science and Engineering: B**, v. 131, n. 1, p. 186-190, 2006.

COELHO, A., PERRONE, O. M., GOMES, E., DA-SILVA, R., THOMÉO, J. C., & BOSCOLO, M. 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.

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

COSTA, Patrícia Pinto Kalil Gonçalves. Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel. Embrapa Agroenergia-Documentos (INFOTECA-E), 2011.

CREMONEZ, P. A., FEROLDI, M., FEIDEN, A., TELEKEN, J. G., GRIS, D. J., DIETER, J., ... & ANTONELLI, J Current scenario and prospects of use of liquid biofuels in South America. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 352-362, 2015.

CREPALDI, E.L.; VALIM, J.B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**. v. 21, n. 3. 1998.

CUBERO, MA TERESA GONZÁLEZ-BENITO, G., INDACOECHEA, I., COCA, M., & BOLADO, S. Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye straw. **Bioresource technology**, v. 100, n. 4, p. 1608-1613, 2009.

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L.; TRONTO, J.; VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Nanopartículas Inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e Terapêutico. **Química Nova**. v. 33, p. 159-171. 2010.

DEL ARCO, M. MARTIN, C., MARTIN, I., RIVES, V., & TRUJILLANO, R. A FTIR spectroscopic study of surface acidity and basicity of mixed Mg, Al-oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 49, n. 11, p. 1575-1582, 1993.

DEVULAPELLI, VENU GOPAL; SAHLE-DEMESSIE, ENDALKACHEW. Catalytic oxidation of dimethyl sulfide with ozone: Effects of promoter and physico-chemical properties of metal oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 348, n. 1, p. 86-93, 2008.

DIZGE, N., AYDINER, C., IMER, D. Y., BAYRAMOGLU, M., TANRISEVEN, A., & KESKINLER, B. Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer. **Bioresource technology**, v. 100, n. 6, p. 1983-1991, 2009.

DOMONHÉDO, Hubert et al. Reduction of acidity in mature oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) fruits: stakes and oil quality improvement. A review. **Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement**, v. 22, n. 1, p. 54-66, 2018.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynaracardunculus* L. oils with ethanol. **Energy & Fuels**. v. 16, p. 443-450. 2002.

FARIAS, A.F.F.; MOURAA, K. F.; SOUZA, J. K. D.; LIMAB, R. O.; NASCIMENTO, J. D. S. S.; CUTRIM, A. A.; LONGO, E.; ARAUJO, A. S.; CARVALHO-FILHO, J. R.; SOUZA, A.G.; SANTOS, I. M. G. Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO₂ supported on bentoniten. Elsevier: **Fuel**. v. 160, p. 357-365. 2015.

FENG, Y., HE, B., CAO, Y., LI, J., LIU, M., YAN, F., & LIANG, X. Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 5, p. 1518-1521, 2010.

GEORGOGIANNI, K. G., KATSOLIDIS, A. K., POMONIS, P. J., MANOS, G., & KONTOMINAS, M. G. Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. **Fuel processing technology**, v. 90, n. 7, p. 1016-1022, 2009.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I.S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. Scielo: **Química Nova**. v. 30, n. 5. 2007.

GÜZEL, G., XU, X., Phase Equilibria (LLE and VLE) of Refining Operations for Enzymatic Biodiesel Production via Quantum Mechanical COSMO-RS Method, **AIChE Journal**, v. 58, n. 11, p. 3504-3516, 2012

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

HAMPSEY, J. E., HU, Q., RICE, L., PANG, J., WU, Z., & LU, Y. . A general approach towards hierarchical porous carbon particles. **Chemical communications**, n. 28, p. 3606-3608, 2005.

HERRERO, M.; BENITO, P.; LABAJOS, F.M.; RIVES, V. Stabilization of Co²⁺ in layered double hydroxides (LDHs) by microwave-assisted ageing. **Journal Solid State Chemical**. v. 180, p. 873-884. 2007.

HSIAO-CHING, C JU, H. Y., WU, T. T., LIU, Y. C., LEE, C. C., CHANG, C., ... & SHIEH, C. , Continuous Production of Lipase-Catalyzed Biodiesel in a Packed-Bed Reactor: Optimization and Enzyme Reuse Study, **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, 1-6, 2011.

İLGEN, O., DINCER, I., YILDIZ, M., ALPTEKIN, E., BOZ, N., CANAKCI, M., & AKIN, A. N. Investigation of biodiesel production from canola oil using Mg-Al hydrotalcite catalysts. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 31, n. 5, p. 509-514, 2007.

ISKANDAR, F., LENGGORO, I. W., XIA, B., & OKUYAMA, K. Functional nanostructured silica powders derived from colloidal suspensions by sol spraying. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 3, n. 4, p. 263-270, 2001.

ISSARIYAKUL, TITIPONG; DALAI, AJAY K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446-471, 2014.

KALNES, TOM; MARKER, TERRY; SHONNARD, DAVID R. Green diesel: a second generation biofuel. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 5, n. 1, 2007.

KIRUMAKKI, S.R.; NAGARAJU, N.; CHARY, K.V.R. Esterification of alcohols with acetic acid over Zeolites H β , HY and HZSM5. *Appl. Catal. A: Gen.* v, 299, p. 185–192 2006,.

KOMPANY, K., MIRZA, E. H., HOSSEINI, S., PINGGUAN-MURPHY, B., & DJORDJEVIC, I. Polyoctanediol citrate–ZnO composite films: Preparation, characterization and release kinetics of nanoparticles from polymer matrix. **Materials Letters**, v. 126, p. 165-168, 2014.

KNOTHE, Gerhard et al. **Manual de biodiesel**. Tradução Luiz Pereira Ramos. Curitiba: Edgard Blucher, p.6. 2006.

KUCEK, Karla Thomas; Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (2004).

KUŚTROWSKI, P., SUŁKOWSKA, D., CHMIELARZ, L., RAFALSKA-ŁASOCHA, A., DUDEK, B., & DZIEMBAJ, R. INFLUENCE of thermal treatment conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg–Al oxides in the aldol condensation of acetone. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 78, n. 1, p. 11-22, 2005.

LANFREDI, S., TRINDADE, L. R., BARROS, A. R., FEITOSA, N. R., & NOBRE, M. A. L. Síntese e caracterização estrutural do niobato de potássio e estrôncio com estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze TTB. **Cerâmica**, p. 151-156, 2005.

LI, E.; XU, Z.P.; RUDOLPH, V. MgCoAl-LDH derived heterogeneous catalysts for the ethanol transesterification of canola oil to biodiesel. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 88, ed. 12, p. 42-49. 2009.

LI, Yan; BI, Haoyu; SHEN, Shuanglong. Thixotropy of Aqueous Suspensions Containing Mg- Al Hydrotalcite- like Compound and Low- substituted Cationic Starch: Comparison between Oscillatory Shear and Thixotropic Loop Measurements. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 29, n. 6, p. 1101-1106, 2011.

LI, X., ANTON, N., ARPAGAUS, C., BELLETEIX, F., & VANDAMME, T. F. Nanoparticles by spray drying using innovative new technology: The Büchi Nano Spray Dryer B-90. **Journal of Controlled Release**, v. 147, n. 2, p. 304-310, 2010.

LIMA, D.G.; SOARES, V.C.D.; RIBEIRO, E.B.; CARVALHO, D.A.; CARDOSO, E.C.V.; RASSI, F.C.; MUNDIM, K.C.; RUBIM, J.C. e SUAREZ, P.A.Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *J Anal. Appl. Pyrolysis*. v. 71, p. 987-996, 2004

LIND, A., VON HOHENESCHE, C. D. F., SMÅTT, J. H., LINDÉN, M., & UNGER, K. K. Spherical silica agglomerates possessing hierarchical porosity prepared by spray drying of MCM-41 and MCM-48 nanospheres. **Microporous and mesoporous materials**, v. 66, n. 2, p. 219-227, 2003.

LIU, Z., MA, R., OSADA, M., IYI, N., EBINA, Y., TAKADA, K., & SASAKI, T. Synthesis, anion exchange, and delamination of Co– Al layered double hydroxide: assembly of the exfoliated nanosheet/polyanion composite films and magneto-optical studies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 14, p. 4872-4880, 2015.

LOSSAU, S., FISCHER, G., TRAMBEREND, S., VAN VELTHUIZEN, H., KLEINSCHMIT, B., & SCHOMÄCKER, R. Brazil's current and future land balances: Is there residual land for bioenergy production?. **Biomass and Bioenergy**, v. 81, p. 452-461, 2015.

LOTERO, E.; YIJUN LIU, Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K. ; BRUCE, D.A.; GOODWIN, J. G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 44, p. 5353-5363. 2005.

MA, Y.; WANG, Q.; ZHENG, L.; GAO, Z.; WANG, Q.; MA, Y. Mixed methanol/ethanol on transesterification of waste cooking oil using Mg/Al hydrotalcite catalyst. Elsevier: **Energy**. v.107, p. 523-531.2016.

MAHDJOUR, H., ROY, P., FILIATRE, C., BERTRAND, G., & CODDET, C. The effect of the slurry formulation upon the morphology of spray-dried yttria stabilised zirconia particles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 10, p. 1637-1648, 2003.

MANCINI, M., COELHO, A., PERRONE, O. M., THOMEIO, J. C., & BOSCOLO, M. Óxidos metálicos derivados de materiais tipo hidrotalcitas contendo ga^{3+} como catalisadores para síntese de biodiesel etílico. **Química Nova**, São Paulo , v. 40, n. 5, p. 528-533, 2017.

MATTA JUNIOR, Manoel Divino da. Características estruturais, físico-químicas e funcionais dos amidos de mandioca e de milho com diferentes teores de amilose oxidados por ozônio. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo 2015.

MILLANGE, Franck; WALTON, Richard I.; O'HARE, Dermot. Time-resolved in situ X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg–Al–carbonate hydrotalcite-like compounds. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 7, p. 1713-1720, 2000.

MOYO, L., FOCKE, W.W., HEIDENREICH, D., LABUSCHAGNE, F.J.W.J, RADUSCH, H-J., Properties of layered double hydroxide micro- and nanocomposites. **Materials Research Bulletin** v.48, p. 1218–1227, 2013.

NAGULESWARAN, S., LI, J., VASANTHAN, T., BRESSLER, D., & HOOVER, R. Amylolysis of large and small granules of native triticale, wheat and corn starches using a mixture of α -amylase and lucoamylase. **Carbohydrate polymers**, v. 88, n. 3, p. 864-874, 2012.

PARK, Y-M.; CHUNG, S-H.; EOM, H. J.; LEE, J-S.; LEE, K-Y. Tungsten oxide zirconia as solid superacid catalyst for esterification of waste acid oil (dark oil). *Bioresource Technology*, n. 101 (17), p. 6589-6593. 2010.

PEQUENO, Marcos Antonio Gomes. Avaliação do potencial produtivo de óleos obtidos a partir de microalgas por cromatografia gasosa. Dissertação de Mestrado. UFPB. 2010.

RAHMAN, ATEEQ; AL-DEYAB, SALEM S. Structure, characterization and application of Ni hydrotalcite as solid base catalysts for organic transformations. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 56, n. 1, p. 598-600, 2011.

RATHMANN, R., BENEDETTI, O., PLÁ, J. A., & PADULA, A. D. Biodiesel: uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira. **II Seminário de Gestão de Negócios**, v. 1, 2005.

REIS, M. J. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou com macromoléculas intercaladas. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 2009.

RICO, J. A. P.; SAUER, I. L. A review of Brazilian biodiesel experiences. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 513-529, 2015.

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

ROY, A., FORANO, C., EL MALKI, K., & BESSE, J. P. Anionic clays: trends in pillaring chemistry. In: **Expanded Clays and other microporous solids**. Springer US, v1. p. 108-169. 1992.

SALIS, A., PINNA, M., MONDUZZI, M., & SOLINAS, V. Comparison among immobilised lipases on macroporous polypropylene toward biodiesel synthesis. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 54, n. 1, p. 19-26, 2008.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELIA, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 9, n. 1, p. 199-210. 1998.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2003. ed.3.

SHUMAKER, J. L., CROFCHECK, C., TACKETT, S. A., SANTILLAN-JIMENEZ, E., MORGAN, T., JI, Y., ... & TOOPS, T. J. Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 1, p. 120-130, 2008.

SIMONETTI, E. A. N. Óxidos mistos como catalisadores heterogêneos para reações de transesterificação do óleo de soja com etanol e metanol, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia Química de Lorena, USP – Lorena, 2011. Dissertação de Mestrado.

SINGH, ANOOP; SMYTH, BEATRICE M.; MURPHY, JERRY D. A biofuel strategy for Ireland with an emphasis on production of biomethane and minimization of land-take. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 277-288, 2010.

MARQUES SILVA, R., FATTORI FERREIRA, G., SHIRAI, M. A., HAAS, Â., SCHERER, M. L., LANDI FRANCO, C. M., & MOTTIN DEMIATE, I. Características físico-químicas de amidos modificados com permanganato de potássio/ácido láctico e hipoclorito de sódio/ácido láctico. **Ciência. Tecnologia. Alimento.**, Campinas, v. 28, n. 1, p. 66-77, 2008.

GONÇALVES, W. M., MALUF, W. R., RESENDE, L. V., SARMIENTO, C. M., LICURSI, V., & MORETTO, P. Energy balance of biodiesel production from canola. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v. 47, n. 2, p. 2015-2084, 2017

SILVA, C. L. M. Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol. Dissertação de Mestrado em Química Inorgânica. Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2005.

Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels. Report no. D6751-08. ASTM; 2008.

SUAREZ, P.A.Z; MENEGHETTI, S.M.P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**. v. 30, n. 8. 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. Parâmetros físico-químicos para os processos de produção de biodiesel. Brasília: CNPq, 2013.

SUAREZ, P. A. Z.; SILVA, F. M. Development of a Lewis-based catalytic system for biodiesel production: from a batch laboratory scale to a continuous pilot plant. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 23, p. 1201-1208, 2012.

SUPPES, G. J., DASARI, M. A., DOSKOCIL, E. J., MANKIDY, P. J., & GOFF, M. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 257, n. 2, p. 213-223, 2004.

TOMASEVIC, A. V.; SILER-MARINKOVIC, S. S. Methanolysis of used frying oil. **Fuel Processing Technology**, v. 81, n. 1, p. 1-6, 2003.

TRAKARNPRUK, WIMONRAT; PORNTANGJITLIKIT, SURIYA. Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. **Renewable Energy**, v. 33, n. 7, p. 1558-1563, 2008.

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

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

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**. v. 92, p. 297-305, 2004.

XAVIER, R. D. S. Reações de oxidação de monoterpenos e esterificação de ácidos graxos catalisadas pelo ácido dodecafosfomolibdico. Programa de Pós-graduação em Química, UFV – Viçosa, 2012. Dissertação de Mestrado.

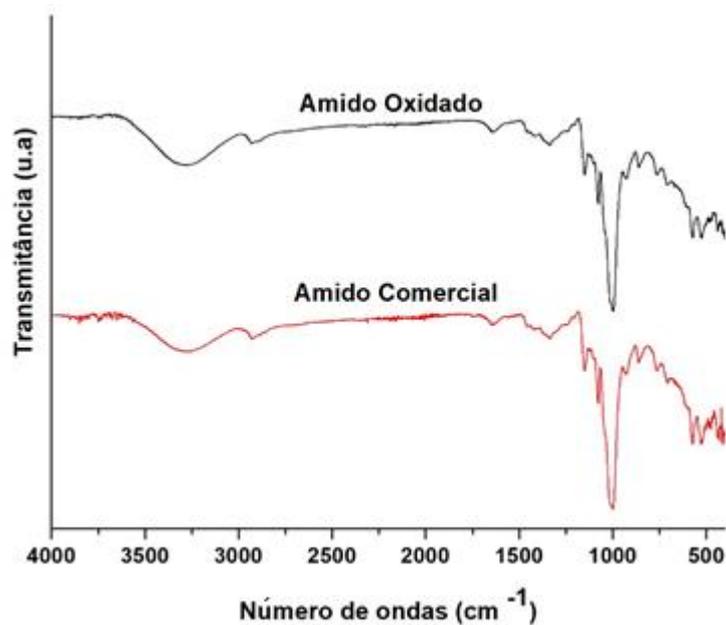
XIE, WENLEI; PENG, HONG; CHEN, LIGONG. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, n. 1, p. 24-32, 2006.

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

WANG, YA-JANE; WANG, LINFENG. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate polymers**, v. 52, n. 3, p. 207-217, 2003.

ANEXOS

Anexo 1: Espectroscopia do amido de milho comercial e o amido e milho após o processo de oxidação.



Anexo 2: Termograma (100 – 600 °C) do amido de milho comercial

