UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

EVELYN ALVES NUNES SIMONETTI

Óxidos mistos como catalisadores heterogêneos para reações de transesterificação do óleo
de soja com etanol e metanol

Lorena

2011

EVELYN ALVES NUNES SIMONETTI

Óxidos mistos como catalisadores heterogêneos para reações de transesterificação do óleo de soja com etanol e metanol

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos.

Orientador: Dr. Gilberto Garcia Cortez

Edição reimpressa e corrigida

Lorena
Julho, 2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Simonetti, Evelyn Alves Nunes

Óxidos mistos como catalisadores heterogêneos para reações de transesterificação do óleo de soja com etanol e metanol. / Evelyn Alves Nunes Simonetti. – 2011. – ed. reimpr., corr. – 2011.
125 p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2011.

Orientador: Gilberto Garcia Cortez.

1. Transesterificação (Reações químicas) 2. Hidrotalcita 3. Óleo de soja 4. Metanol 5. Etanol. I. Título.

544.47 – CDU

*Aos Meus pais: Vinícius e Genilce, com
todo amor e carinho. Por me ensinarem
a importância do estudo, dedicação,
bondade e honestidade. À minha avó,
meus irmãos e meu marido.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pela presença durante todos esses anos. E aos meus irmãos Diego e Éricka por fazerem parte da minha vida sempre.

À minha querida avó, Theresinha, pela companhia durante esses dois anos.

Aos meus tios: Gilssiara, Carlos e Gilmar por todo apoio e longas conversas.

Ao meu marido, João, por estar sempre ao meu lado durante esse período.

Ao Prof. Dr. Gilberto Garcia Cortez pela oportunidade e paciência na orientação necessária para realização deste mestrado.

Ao Prof. Paulo Suzuki, pela colaboração nas análises de difratometria de raios X.

À professora Jayne Carlos Souza Barbosa pelas análises de RMN ^1H

Às amigas: Ana Paula, Flávia, Ester e Christiane pelo companheirismo durante esses dois anos. À Ana Karine pela disposição e atenção nas análises de viscosidade e densidade.

À secretária Fátima pelo atendimento às solicitações e atenção.

Ao pessoal da biblioteca: Nelson, Joel, LÍlian, Regina e aos demais funcionários pela atenção dada às minhas solicitações.

RESUMO

SIMONETTI, E. A. N. **Óxidos mistos como catalisadores heterogêneos para reações de transesterificação do óleo de soja com etanol e metanol.** 2011. 125p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2011.

O biodiesel é um combustível composto por alquil ésteres de ácidos graxos com vários benefícios ambientais que o tornam um potencial substituto para os combustíveis fósseis derivados do petróleo, podendo ser usado tanto puro quanto em misturas. A rota mais tradicional utiliza a catálise homogênea no processo de transesterificação de triglicerídeos de óleos refinados para conversão à metil/etil ésteres. Esta metodologia tem demonstrado altas conversões. No entanto catalisadores heterogêneos, como as hidrotalcitas, apresentam várias vantagens, especialmente na etapa de separação dos produtos. Neste contexto, foram testados novos catalisadores no processo de transesterificação, com etanol e metanol, para avaliar o desempenho das hidrotalcitas sintetizadas, concentração do catalisador, temperatura e razão molar álcool/óleo. Também foram realizadas análises de volumetria de N₂, para a determinação da área específica e volume de poros, e difratometria de raios X. As propriedades ácidas e/ou básicas dos suportes e dos catalisadores foram avaliadas através da reação de decomposição do isopropanol. As reações com metanol apresentaram conversões de até 100% a 65°C e razão molar álcool/óleo de 30 e 10% em massa de catalisador. Já a transesterificação utilizando-se etanol apresentou rendimentos de até 94%, com razão molar de 30:1(álcool/óleo) e 10% em massa de catalisador a 78°C.

Palavras-chave: Transesterificação, hidrotalcita, óleo de soja, metanol, etanol.

ABSTRACT

SIMONETTI, E. A. N. **Mixed Oxide as heterogeneous catalyst on transesterification reactions of soybean oil with ethanol and methanol.** 2011. 125p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2011.

Biodiesel is a fuel comprised of alkyl esters of long chain fatty acids with several environmental advantages which turn it a great potential substitute to petroleum-based diesel either pure or in fuel blends. The most traditional route uses homogeneous basic catalysis in transesterification reaction of triglycerides of refined vegetable oils to produce methyl/ethyl esters. This process has demonstrated higher conversions, but heterogeneous catalysts, such as hydrotalcites, have several advantages, especially in the separation step. In this context, this work aims to study the behavior of new catalysts for transesterification process, with methanol and ethanol, using an experimental design to evaluate the performance of synthesized hydrotalcites, catalyst concentration, temperature and alcohol/oil molar ratio. It was also carried out analysis of N₂ volumetry, to determine specific area and pore volume, and X-ray diffractometry. The acid/basic properties of the support and catalysts were evaluated through isopropanol decomposition reaction. The reaction carried out with methanol showed high conversions (up to 100%), using 65°C, molar ratio alcohol/oil 30 and 10% of catalysts. The transesterification with ethanol showed conversions up to 94% using 78°C, molar ratio 30:1 (alcohol/oil) and 10% of catalysts.

Keywords: Transesterification, hydrotalcite, soybean, methanol, ethanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matriz energética brasileira (MME, 2009).	22
Figura 2 - Produção de Biodiesel por região em 2008 (MME, 2009)	24
Figura 3 - Representação das moléculas de tri, di e monoglicerídeos onde R representa o grupo alquila.	24
Figura 4 - Evolução da soja no Brasil (CONAB).	27
Figura 5 - Mecanismo de decomposição térmicas dos triglicerídeos	31
Figura 6 - Transesterificação de triglicerídeos (R representa cadeia carbônica)	32
Figura 7 - Etapas da transesterificação.	33
Figura 8 - Gráfico qualitativo de conversão em uma reação progressiva de transesterificação	33
Figura 9 - Mecanismo de transesterificação via catálise básica dos óleos vegetais.....	35
Figura 10 - Mecanismo de transesterificação via catálise ácida dos óleos vegetais. Onde R_1, R_2, R_3 : cadeia carbônica dos ácidos graxos; R_4 : cadeia do álcool.....	37
Figura 11 - Hidrólise de um triglicerídeo.	41
Figura 12 - Estrutura esquemática da Brucita ($Mg(OH)_2$)......	43
Figura 13 - Representação da estrutura dos hidróxidos duplos lamelares.....	44
Figura 14 - Esquema representando os possíveis politipos para os hidróxidos duplos lamelares	46
Figura 15 - Área superficial (m^2/g) versus raio de poro ($\text{\AA}$).....	48
Figura 16 - Esquema representando a propriedade do efeito memória.	49
Figura 17 - Esquema da co-precipitação a pH constante.....	52
Figura 18 - Reator de mistura contínuo utilizado na preparação dos precursores	58
Figura 19 - Etapas de preparação dos precursores.....	59
Figura 20 - Sistema de filtração a vácuo.....	61
Figura 21 - Mufla utilizada na calcinação dos catalisadores	61
Figura 22 - Roto-evaporador utilizado na impregnação dos precursores	62
Figura 23 - Etapas de preparação dos catalisadores.	63

Figura 24 - Equipamento utilizado para determinar as propriedades texturais dos catalisadores.....	68
Figura 25 - Condição de “reflexão” de Bragg	69
Figura 26 - Produtos da reação catalítica de decomposição do isopropanol	70
Figura 27 - Esquema do equipamento de reação catalítica utilizado na reação de decomposição do isopropanol.....	66
Figura 28 - Equipamentos utilizados na reação de transesterificação.	75
Figura 29 - Picos relativos aos hidrogênios utilizados na quantificação da transesterificação com metanol.....	79
Figura 30 - Picos relativos aos hidrogênios utilizados na quantificação da transesterificação com etanol.....	80
Figura 31 - Região entre 4,35 a 4,05 ppm dos espectros simulados de RMN ^1H dos TG, DG, MG e ésteres etílicos	80
Figura 32 - Desdobramentos dos picos de ressonância segundo a <i>regra do $n+1$</i>	81
Figura 33 - Área dos desdobramentos do quarteto gerado pelos átomos de hidrogênio metilênicos do grupo etoxílico dos ésteres etílicos.....	82
Figura 34 - Isotermas de adsorção dos precursores calcinados a 450°C.	85
Figura 35 - Isotermas de adsorção da série $x\text{K}/y\text{Ca-Al}$ calcinada a 450°C	86
Figura 36 - Isotermas de adsorção da série $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$ calcinada a 450°C.....	87
Figura 37 - Distribuição de tamanho de poros dos precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al	88
Figura 38 - Distribuição de tamanho de poros da série $x\text{K}/y\text{Ca-Al}$	89
Figura 39 - Distribuição de tamanho de poros da série $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$	90
Figura 40 - Difrátogramas de raios X dos precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al. Pico referente ao (■) CaCO_3	92
Figura 41 - Difrátogramas de raios X da série $x\text{K}/y\text{Ca-Al}$. Picos referente às fases (●) $\text{K-Ca}(\text{CO}_3)$ e (▼) K_2O	93
Figura 42 - Difrátogramas de raios X da série $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$. Picos referente às fases(●) $\text{Na-Ca}(\text{CO}_3)$, (▼) Na_2O e (■) Na_2CO_3	94
Figura 43 - Atividade catalítica dos precurosres 2Ca-Al e 3Ca-Al em função da temperatura	95
Figura 44 - Atividade catalítica da série $x\text{K}/y\text{Ca-Al}$ em função da temperatura	96
Figura 45 - Atividade catalítica da série $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$ em função da temperatura	97

Figura 46 - Mecanismo de reação de formação de propeno	101
Figura 47 - Mecanismo de reação de formação de éter	101
Figura 48 - Espectro de RMN ^1H do óleo de soja destacando a região entre 4,05 e 4,4 ppm.104	
Figura 49 - Esquema da molécula de triglicerídeo (óleo de soja)	104
Figura 50 - Espectros de RMN ^1H dos ésteres metílicos produzidos através de transesterificação catalisada pelos precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al	105
Figura 51 - Espectros de RMN ^1H dos ésteres metílicos produzidos através de transesterificação catalisada pela série $x\text{K}/y\text{Ca-Al}$	107
Figura 52 - Espectros de RMN ^1H dos ésteres metílicos produzidos através de transesterificação catalisada pela série $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$	108
Figura 53 - Espectros de RMN ^1H dos ésteres etílicos produzidos através de transesterificação catalisada pelos precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al.	110
Figura 54 - Espectros de RMN ^1H dos ésteres etílicos produzidos através de transesterificação catalisada pela série $x\text{K}/y\text{Ca-Al}$	111
Figura 55 - Espectros de RMN ^1H dos ésteres etílicos produzidos através de transesterificação catalisada pela série $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras.	25
Tabela 2 – Composição dos ácidos graxos no óleo de soja	28
Tabela 3 - Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDLs.....	45
Tabela 4 - Reagentes utilizados na preparação dos precursores e dos catalisadores.....	57
Tabela 5 - Gases utilizados na caracterização dos catalisadores	57
Tabela 6 - Massa dos reagentes utilizados na preparação dos precursores	58
Tabela 7 - Concentração molar dos reagentes utilizados na preparação dos precursores. ..	59
Tabela 8 - Volume dos reagentes utilizados na preparação dos precursores.....	59
Tabela 9 - Massa de KOH utilizada nas impregnações	63
Tabela 10 - Massa de NaOH utilizada nas impregnações	63
Tabela 11 - Composição dos materiais utilizados na produção de biodiesel com etanol	75
Tabela 12 - Composição dos materiais utilizados na produção de biodiesel com metanol .	76
Tabela 13 - Valores de área superficial específica (S_{BET}) e volume específico de poros (V_p) dos catalisadores.	83
Tabela 14 - Resultados da seletividade, rendimento e temperatura para uma conversão isopropanol, Propeno (P); Éter diisopropílico (E).	100
Tabela 15 - Atividade, VFP e conversões (XA) referentes à temperatura de 290°C, para precursores e catalisadores impregnados.....	96
Tabela 16 - Áreas de integração e rendimentos determinados por RMN 1H na transesterificação com metanol.....	109
Tabela 17 - Áreas de integração e rendimentos determinados por RMN 1H na transesterificação com etanol.....	113
Tabela 18 - Análises físico-químicas dos biodieseis metílicos de acordo com as resoluções da ANP.....	114
Tabela 19 - Análises físico-químicas dos biodieseis etílicos de acordo com as resoluções da ANP	115

LISTA DE ABREVIACÕES

ANP – Agência Nacional de Petróleo

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BJH – Barret, Joyer e Halenda

CNTP - Condições Normais de Temperatura e Pressão

CO – Monóxido de carbono

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

DCT – Detector de condutividade térmica

DG – Diglicerídeo

D-R – Dissolução – reprecipitação

DRX – Difractometria de raios X

HDL – Hidróxido duplo lamelar

hz – Hertz

MCT – Ministério da Ciência e Tecnologia

MG – Monoglicerídeo

NC – Número de cetano

P.A. – Pró-análise

pH – Potencial hidrogeniônico

% p/p – percentual mássico de uma substância em relação à outra.

ppm – Parte por milhão

RMN ¹H - Ressonância Magnética Nuclear do Próton de Hidrogênio (o índice 1 refere-se ao número de prótons).

SO_x – Óxidos de enxofre

TG – Triglicerídeo

VFP – Velocidade de Formação de Produtos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1. Fontes de energia no Brasil.....	22
2.2. Cenário do biodiesel no Brasil	23
2.3. Óleos e gorduras	24
2.4. Óleos de soja.....	26
2.5. Óleo e derivados como combustíveis	28
2.6. Biodiesel	29
2.7. Processos de produção de combustíveis derivados de óleos vegetais ou gordura animal.....	30
2.7.1. Microemulsão	31
2.7.2. Pirólise.....	31
2.8. Transesterificação.....	32
2.8.1. Transesterificação via catálise básica.....	35
2.8.2. Transesterificação via catálise ácida	36
2.8.3. Catálise homogênea.....	38
2.8.4 Catálise heterogênea	38
2.8.5. Efeito do álcool e da razão molar na transesterificação.....	39
2.8.6. Efeito da água e dos ácidos graxos livres na transesterificação	40
2.9. Hidróxidos duplos lamelares como catalisadores na transesterificação	41
2.9.1 Estrutura dos hidróxidos duplos lamelares	42
2.9.2. Propriedades dos hidróxidos duplos lamelares.....	46
2.9.2.1. Estabilidade térmica	46
2.9.2.2. Porosidade e área superficial específica.....	47
2.9.2.3. Efeito memória	48
2.9.2.4. Basicidade e Acidez.....	49
2.9.2.5. Capacidade de troca aniônica	50
2.9.3. Métodos de síntese dos hidróxidos duplos lamelares	51
2.9.3.1. Co-precipitação ou método sal-base.....	51
2.9.3.2. Método sal-óxido	52
2.9.4. Mecanismos de troca iônica para o hidróxido duplo lamelar formado por Ca^{2+} e Al^{3+}	53
2.9.5. Impregnação dos hidróxidos duplos lamelares	54
3. OBJETIVOS.....	56
4. MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1. Reagentes.....	57
4.2. Preparação dos precursores	57
4.3. Transformação hidrotérmica.....	60
4.4. Lavagem e secagem do precipitado	60
4.5.. Tratamento térmico.....	61
4.6. Impregnação com KOH e NaOH	62
4.7 Caracterização dos catalisadores	64
4.7.1. Volumetria de nitrogênio (Área superficial e Volume de poros).....	64
4.7.2. Difratometria de raios X (DRX)	68

4.8. Estudo da atividade catalítica na reação de decomposição do isopropanol	70
4.8.1. Alimentação dos reagentes	71
4.8.2. Reator catalítico	72
4.8.3. Sistema de injeção e análises.....	72
4.8.4. Metodologia	73
4.8.5. Cálculos da atividade catalítica	73
4.9. Reação de transesterificação	74
4.10. Caracterização e quantificação do biodiesel.....	76
4.10.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons (RMN ¹ H)	76
4.10.2. Índice de acidez	77
4.10.3. Viscosidade	77
4.10.4. Densidade	78
4.10.5. Metodologias utilizadas na quantificação das conversões em ésteres etílicos e metílicos	78
 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	 83
5.1. Caracterização dos catalisadores	83
5.1.1. Volumetria de nitrogênio	83
5.1.2. Difratometria de raios X (DRX)	90
5.1.3. Reação de decomposição do isopropanol	94
5.2. Reação de transesterificação	103
5.2.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons (RMN ¹ H)	103
5.2.1.1. Espectro de RMN ¹H do óleo de soja	103
5.2.1.2. Transesterificação com metanol	105
5.2.1.3. Transesterificação com etanol	109
5.3. Análises físico-químicas dos biodieseis.....	113
 6. CONCLUSÃO	 116
REFERÊNCIAS	118

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel, combustível alternativo ao diesel, é obtido a partir de fontes renováveis, tais como vegetais e animais. É biodegradável e não tóxico, tem baixo perfil de emissão de gases tóxicos e por isso é benéfico ao meio ambiente (KRAWCZYK, 1996). As matérias-primas vegetais são derivadas de óleos vegetais tais como soja, mamona, colza (canola), palma, girassol e amendoim, entre outros, e as de origem animal são obtidas do sebo bovino, suíno e de aves. Incluem-se entre as alternativas de matérias-primas os óleos utilizados em fritura. O biodiesel pode substituir integralmente o óleo diesel ou em percentuais – quando adicionados nos motores à combustão dos transportes rodoviários, aquaviários e nos motores utilizados para a geração de energia elétrica (GOVERNO BRASILEIRO, 2010).

Existem inúmeros processos de obtenção de biodiesel, tais como: o craqueamento catalítico, a esterificação, a transesterificação, a pirólise (que se refere à mudança química ocasionada por aplicação de energia térmica na presença de gases), a decomposição térmica e a microemulsificação (dispersões de óleo e surfactante termodinamicamente estáveis) (GONÇALVES, 2007).

Comumente o biodiesel é produzido através da reação de transesterificação de triglicerídeos com alcoóis de cadeia curta (metanol ou etanol) – tendo, entre outros, a glicerina e uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos como subprodutos (FREEDMAN; BUTTERFIELD; PRYDE, 1986). A reação de transesterificação é catalisada por ácido ou base, dependendo das características do óleo e/ou gordura utilizados (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001). O biodiesel pode, então, ser definido como sendo um mono-álquil éster de ácidos graxos derivados de óleos vegetais e gorduras animais (fontes renováveis), no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ácidos graxos (ENCINAR et al., 2002). As propriedades físico-químicas deste éster permitem que ele possa ser utilizado puro ou em misturas diesel/biodiesel em motores diesel.

Quimicamente, os óleos e/ou gorduras possuem moléculas de triglicerídeos constituídos de três ácidos graxos de cadeias longas, os quais são ligados a uma única molécula do glicerol. Os óleos vegetais de espécies diferentes apresentam composição variada dos ácidos graxo presentes. Portanto, as propriedades do biodiesel serão originadas a partir dos ácidos graxos combinados nos óleos ou gorduras (KOUTROUBAS et al., 1999). Os óleos vegetais mais comuns, cuja matéria-prima é abundante no Brasil, são soja

milho, amendoim, algodão, babaçu e palma. A soja é a principal oleaginosa produzida no país e é a que tem o maior potencial para a produção de biodiesel, além de dispor de uma oferta muito grande do óleo, é responsável por quase 90% da produção no Brasil. (FERRARI, 2005)

A transesterificação ocorre preferencialmente com alcoóis de baixa massa molecular, como por exemplo, metanol, etanol, propanol, butanol (FERRARI, 2005). O metanol e etanol são os mais freqüentemente empregados (MA; HANNA, 1999). O metanol é o mais utilizado devido ao seu baixo custo e às suas vantagens físicas e químicas. A mesma reação usando etanol é mais complicada: requer um álcool anidro, bem como um óleo com baixo teor de água para separação do glicerol (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998). A reação pode ser catalisada por espécies ácidas ou básicas, em processo homogêneo ou heterogêneo. Os catalisadores homogêneos mais utilizados são NaOH, KOH, NaOCH_3 e KOCH_3 (ENCINAR; GONZÁLEZ; RODRÍGUEZ-REINARES, 2007). Os maiores problemas encontrados na catálise homogênea são a difícil recuperação da glicerina e a remoção do catalisador do meio reacional. (MA; HANNA, 1999). Para minimizar os problemas associados ao processo homogêneo, sistemas catalíticos heterogêneos têm sido propostos para a transesterificação. Os catalisadores heterogêneos ajudam a reduzir os problemas do sistema homogêneo, além de viabilizarem o processo de reutilização (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001). Dentre os catalisadores heterogêneos destacam-se os óxidos metálicos, tais como óxido de cálcio (GRANADOS et al., 2007), óxido de magnésio (WANG; YANG, 2007), óxido de zircônio (JITPUTTI et al., 2006), zeólitas, hidrotalcita e catalisadores suportados (XIE; LI, 2006). Os compostos do tipo hidrotalcita (hidróxidos duplos lamelares), também conhecidos como argilas aniônicas, vêm ganhando grande destaque na catálise heterogênea, tais como: catalisadores ou suporte para catalisadores, adsorventes, trocadores aniônicos, aplicações farmacêuticas além do uso como catalisadores na metanólise e/ou etanólise do óleo de soja (XIE; PENG; CHEN, 2006).

O biodiesel é uma evolução na tentativa de substituição do óleo diesel mineral por um oriundo de biomassa. Os biocombustíveis são combustíveis naturais, não tóxicos, biodegradáveis e renováveis que apresentam queima limpa, sendo, portanto, ótimos substitutos do diesel do petróleo. Neste cenário, o Brasil apresenta um grande potencial em oleaginosas nativas que podem ser utilizadas como matéria-prima para produção de biocombustíveis, possibilitando o crescimento tecnológico em pesquisas de ponta nessa área - o que poderia ser uma solução para o desenvolvimento sustentável (GONZALEZ et

al, 2008). Desta forma, o presente trabalho tem por objetivos: preparar e avaliar o potencial catalítico de óxidos mistos dopados por metais alcalinos (Na e K) aplicados na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol e etanol visando à produção de biodiesel.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fontes de energia no Brasil

O consumo de energia no Brasil, entre as quatro últimas décadas, apresentou um crescimento de 3% ao ano, além de importantes alterações estruturais (BRASIL, 2009). No ano de 1970, a principal fonte energética era a lenha, representando 48% das necessidades brasileiras no uso final de energia. O petróleo, no mesmo ano, já apresentava 36% da demanda. Com a crise energética dos anos 70, o Brasil investiu nas fontes hidráulicas e de cana-de-açúcar, que tiveram um ritmo de crescimento de 6,6% ao ano, entre 1970 e 2005 (BRONZATTI; NETO, 2011). Hoje, o petróleo representa 37,9% da fatia energética nacional, seguido de biomassa com 32 % e hidráulica com 15,2%. As fontes minerais de energia tais como, urânio, carvão mineral e gás natural somam 15% dos recursos brasileiros (Figura 1).

Figura 1 - Matriz energética brasileira 2009.
Fonte: Ministério de Minas e Energia.

Na década de 70, o governo brasileiro deu início ao programa Pró-Álcool como estratégia para reduzir o consumo de gasolina, lançando carros movidos a etanol. Já na década de 80, cerca de 90% dos carros produzidos no Brasil eram movidos a álcool. A dependência exclusiva da cana-de-açúcar e oscilações de preço foram algumas das limitações do programa.

O cenário atual mostra uma dependência do petróleo. Com a previsão do aumento do preço e consumo internacional deste recurso, além da política internacional de redução de emissões poluentes, surge a necessidade de combustíveis alternativos que reduzam a procura por petróleo e derivados. Os Estados Unidos têm investido em pesquisa sobre a produção de etanol a partir de sorgo, milho e eucalipto - outra alternativa é a utilização de óleos vegetais. Esta necessidade tem levado muitos países, inclusive o Brasil, a investir em programas de produção de óleos vegetais para substituir o óleo diesel. Em 2005, o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) lançou o Programa Nacional de Agroenergia e o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que prevêem a produção de combustíveis a partir de fontes renováveis, decretando também uma lei que determina a adição de biodiesel ao óleo diesel (SILVA; FREITAS, 2008).

2.2. Cenário do biodiesel no Brasil

Em janeiro de 2005 o governo brasileiro lançou o *Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel*, com o intuito de incentivar pequenos produtores e agricultores das regiões menos desenvolvidas. A mistura de biodiesel ao diesel tornou-se obrigatória em janeiro de 2008, com as misturas de 2% de biodiesel (B2). Em julho de 2008, passou para 3% (B3) e, em julho de 2009, a mistura obrigatória aumentou para 4% (B4). Atendendo aos pedidos dos produtores nacionais, as autoridades brasileiras decidiram antecipar, de janeiro de 2013, para janeiro de 2010 o B5 (5 % de biodiesel). Sob este ambiente positivo, a produção brasileira de biodiesel tem se desenvolvido a um ritmo acelerado (Figura 2) e a capacidade instalada é estimada em cerca de 3,35 milhões de metros cúbicos por ano. Apesar de existirem usinas de biodiesel operando em 14 estados - Mato Grosso, Rio Grande do Sul, São Paulo e Goiás possuem, juntos, cerca de 70% da capacidade total instalada, devido à maior disponibilidade de soja que é a matéria-prima preferencial (NOGUEIRA, 2010).

Figura 2 - Produção de Biodiesel por região em 2008.

Fonte: Ministério de Minas e Energia.

2.3. Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal ou vegetal, formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis (triacilglicerídeo), produtos resultantes da ligação entre o glicerol e ácidos graxos (MORETTO; FETT, 1998). Os óleos e gorduras podem conter em sua composição pequenas quantidades de diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos. Os di- e monoacilglicerídeos são ésteres constituídos por uma molécula de glicerol na qual duas ou uma molécula de ácido graxo encontra-se ligada respectivamente (LEHNINGER, 2002).

Figura 3 - Representação das moléculas de tri, di e monoglicerídeos onde R representa grupos alquila.

Portanto, os óleos e gorduras são misturas de glicerídeos de diversos ácidos graxos cuja composição varia de acordo com a origem da matéria-prima. Os óleos são líquidos à temperatura ambiente e possuem elevado número de ácidos graxos insaturados; já as gorduras são sólidas à temperatura ambiente com predominância de ácidos graxos saturados (PAIVA, 2010). Os ácidos graxos mais comuns, presentes nos triglicerídeos, apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono, embora ácidos com menor ou maior número de átomos de carbono possam ser encontrados em vários óleos e gorduras (BAUMANN, 1988). Eles podem ser mono, di ou tri-insaturados dependendo da quantidade de insaturações. Cada ácido graxo apresenta uma propriedade química particular, sendo que a sua composição nos óleos e gorduras definirá as propriedades físico-químicas da matéria prima, por exemplo: viscosidade, ponto de fusão e estabilidade à oxidação (KNOTHE, 2005)

A Tabela 1 apresenta alguns ácidos graxos comuns na composição dos óleos vegetais.

Tabela 1 - Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras.

Ácido Graxo	Estrutura	Composição de ácidos graxos óleo vegetal				
		Óleo de Algodão (%)	Óleo de Canola (%)	Óleo de Girassol (%)	Óleo de Soja (%)	Óleo de Babaçu (%)
<i>Mirístico</i>	C14:0	0,4-2	<0,2	<0,5	<0,5	11,0-27,0
<i>Palmítico</i>	C16:0	17,0-31,0	2,5-6,5	3,0-10,0	7,0-14,0	5,2-11,0
<i>Palmitoléico</i>	C16:1	0,5-0,2	<0,6	<1,0	<0,5	-
<i>Estearico</i>	C18:0	1,0-4,0	0,8-3,0	1,0-10,0	1,4-5,5	1,8-7,4
<i>Oléico</i>	C18:1	13,0-44,0	53,0-70,0	14,0-35,0	19,0-30,0	9,0-20,0
<i>Linoléico</i>	C18:2	33,0-59,0	15,0-30,0	55,0-75,0	44,0-62,0	1,4-6,6
<i>Linolênico</i>	C18:3	0,1-2,1	5,0-13,0	<0,3	4,0-11,0	-
<i>Láurico</i>	C12:0	-	-	-	-	40,0-55,5

Fonte: MORETTO (1998)

* O primeiro número refere-se à quantidade de átomos de carbono na molécula de ácido graxo, o segundo número refere-se à quantidade de duplas ligações na molécula (insaturações).

Os ácidos graxos que possuem apenas ligações simples entre os carbonos possuem pouca reatividade química. Já os ácidos graxos insaturados, são mais reativos e mais suscetíveis a termo-oxidação. Podem ser encontradas também pequenas quantidades de componentes não glicerídeos nos óleos e gorduras, tais como: fosfatídeos, esteróis, hidrocarbonetos insolúveis, tocoferóis (vitamina E) entre outros (REDA; CARNEIRO, 2007).

A estrutura dos triglicerídeos pode ser modificada por meio de mudanças nos ácidos graxos (hidrogenação), pelo fracionamento da ligação éster (hidrólise) ou pela reorganização dos ácidos graxos na cadeia principal do triglicerídeo (transesterificação) (DE CASTRO et al, 2004). O teor de ácidos graxos livres também pode interferir nos processos de transesterificação alcoólica, por exemplo: a separação dos ésteres de ácidos graxos no glicerol formado (MA; HANNA, 1999).

2.4. Óleo de soja

De acordo com a Portaria n° 795 de 15 de dezembro de 1993 do Ministério da Agricultura, Abastecimento e Reforma Agrária, “o óleo de soja é o produto obtido por prensagem mecânica e/ou extração por solvente, dos grãos de soja (*Glycine max. L Merril*), isento de misturas de outros óleos, gorduras ou outras matérias estranhas ao produto”.

A soja, bem como seus subprodutos, são largamente usados na alimentação humana. É rica em proteínas de boa qualidade, ácidos graxos e compostos fitoquímicos. A soja adapta-se bem em uma ampla faixa de clima, sendo que as temperaturas ótimas para o melhor desenvolvimento da soja estão entre 20 e 35°C (MOURAD, 2006).

A soja domina o mercado mundial, tanto de proteína vegetal como de óleo comestível. O Brasil (desde 2004), ocupa o segundo lugar de maior produtor de soja do mundo, com uma produção, estimada pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), de aproximadamente 68,55 milhões de toneladas (safra 10/11) - quantidade que vem a suprir o seu mercado interno e ainda exportar para diversos países do mundo. A produção de soja no Brasil, até a década de 50, resumia-se ao consumo como forragem para bovinos ou como grão para o engorde de suínos nas pequenas produtoras do interior gaúcho. A trajetória de crescimento da soja no país começou a partir da década de 1960 e, em menos de vinte anos, converteu-se na cultura líder do agronegócio brasileiro (Figura 4) (EMBRAPA, 2008).

Figura 4 - Evolução da soja no Brasil.

Fonte: CONAB

Dentre os fatores que contribuíram para o desenvolvimento da soja no país podem-se destacar os seguintes (FACCINI, 2008):

- cadeia produtiva de soja é bem estruturada;
- mercado internacional em alta, principalmente a partir da primeira metade dos anos 70;
- estabelecimento de um importante parque industrial de processamento de soja, de desenvolvimento e produção de máquinas e implementos, assim como, de produção de insumos agrícolas (anos 70/80);
- pode ser armazenada por longos períodos, aguardando a melhor oportunidade para comercialização;
- oferece rápido retorno de investimento (ciclo de 4 a 5 meses)

- o biodiesel feito com óleo de soja não apresenta qualquer restrição para consumo em climas quentes ou frios.

O óleo de soja bruto pode apresentar, em sua composição, substâncias que podem ser classificadas como glicerídeos e não glicerídeos. Os glicerídeos compõem a maior parte do óleo bruto com cerca de 95 a 97% em peso. Os glicerídeos presentes no óleo de soja são compostos pelos ácidos graxos: esteárico, linolênico, palmítico, oléico e linoléico (Tabela 2). Os componentes não glicerídeos são formados por: fitoesteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos (REDA; CARNEIRO, 2007).

Tabela 2 - Composição dos ácidos graxos no óleo de soja.

Ácidos Graxos Saturados	Nº de Carbonos	Concentração (%)
Láurico	C 12:0	0,1 (máx.)
Mirístico	C 14:0	0,2 (Max.)
Palmítico	C 16:0	9,9-12,2
Palmitoléico	C 16:1	traços-0,2
Esteárico	C 18:0	3-5,4
Oléico	C 18:1	17,7-26
Linoléico	C 18:2	49,7-56,9
Linolênico	C 18:3	5,5-9,5
Araquídico	C 20:0	0,2-0,5
Gadolêico	C 20:1	0,1-0,3
Behênico	C 22:0	0,3-0,7
Erúcico	C 22:1	0,3 (máx.)
Lignocérico	C 24:0	0,4 (máx.)

FONTE: COSTA NETO et al, 2000.

*O primeiro número refere-se à quantidade de átomos de carbono na molécula de ácido graxo, o segundo número refere-se à quantidade de duplas ligações na molécula (insaturações).

Os ácidos graxos presentes no óleo de soja têm efeito significativo na obtenção de biodiesel, interferindo na separação dos ésteres de ácidos graxos e glicerol (MA; HANNA, 1999).

2.5. Óleos e derivados como combustíveis

O número de cetano (NC) é um indicativo da qualidade de ignição do diesel. O diesel é um subproduto do petróleo: trata-se de uma fração que é destilada dentre os componentes intermediários. O número de cetano de um combustível diesel é determinado pelo tempo de retardamento da ignição, isto é, pelo tempo que passa entre a injeção do combustível nos cilindros do motor e a ocorrência da ignição. Quanto menor o tempo de retardamento da ignição, maior o valor de NC e vice-versa. A escala de cetanas é arbitrária e compostos

com $NC > 100$ ou de $NC < 15$ têm sido identificados. Valores de NC muito altos ou muitos baixos podem causar problemas operacionais no motor. A maioria dos fabricantes de motores recomenda uma faixa de NC para os seus motores, usualmente entre 40 e 50. Compostos com longa cadeia carbônica e sem ramificações são considerados de alta qualidade. Com isto, a escala de cetano esclarece o porquê de triacilgliceróis, como os encontrados em óleos e gordura animal se seus derivados apresentarem alternativas adequadas ao diesel. O segredo está na cadeia longa e não ramificada dos ácidos graxos, que é quimicamente similar às existentes em alcanos de combustíveis diesel convencionais de boa qualidade (KNOTHE et al, 2006).

Apesar dos óleos vegetais ocuparem um lugar de destaque no desenvolvimento de combustíveis alternativos, ainda existe vários problemas associados ao uso direto nos motores a diesel, tais como:

- depósito de carbono;
- formação de coque nos injetores do motor, prejudicando a queima do combustível;
- problemas de lubrificação;
- coagulação do óleo lubrificante devido a contaminação com óleos vegetais;

Outras desvantagens da utilização de óleos vegetais e gorduras animais são principalmente a alta viscosidade (cerca de 11-17 vezes maior que o diesel) e a menor volatilidade, que provocam a formação de depósito nos motores devido à combustão incompleta. Estes problemas estão associados à molécula dos triglicerídeos e sua alta massa molecular (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006). Neste cenário, vários esforços têm sido feitos para desenvolver derivados dos óleos vegetais e gordura animal com características mais parecidas ao diesel. Diluição, emulsificação, micro-pirólise e transesterificação são algumas das técnicas aplicadas para resolver os problemas encontrados com combustível de alta viscosidade. Dentre estas técnicas, a transesterificação leva maior vantagem por obter um produto com características físicas próximas ao diesel através de um processo relativamente simples (BALAT; BALAT, 2010).

2.6. Biodiesel

Segundo a Lei Nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 o biodiesel é definido como um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna

com ignição por compressão ou conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

Alguns autores relatam que o biodiesel é uma fonte biodegradável e renovável de energia, composto de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos derivados de fontes como óleos vegetais e gorduras animais (ZABETI et al, 2009; MA; HANNA, 1999). Silva et al. (2010) definem o biodiesel como ésteres alquílicos de ácidos graxos produzidos a partir de óleos vegetais e gorduras animais.

Além dos conceitos definidos anteriormente, outros autores definem o biodiesel como um combustível renovável, não-tóxico, biodegradável e, essencialmente, livre de enxofre e aromáticos – que torna a combustão mais limpa que o diesel de petróleo com redução das emissões de SO_x , CO, hidrocarbonetos não queimados e partículas em suspensão (XIE; PENG; CHEN, 2006).

A concepção global, e mais aceita, é que o biodiesel apresenta uma mistura de ésteres etílicos ou metílicos de ácidos graxos derivados de fontes naturais (óleo vegetal ou gordura animal), apresentando característica muito similar ao óleo diesel convencional - pode ser usado como combustível em motores de ignição por compressão, geralmente em misturas com óleo diesel. Essa mistura deve apresentar basicamente a mesma especificação do diesel mineral, particularmente em termos de viscosidade, densidade entre outros parâmetros relevantes. A utilização do biodiesel puro deve garantir que os resíduos de reação, como catalisadores e ácidos graxos livres, estejam abaixo dos limites especificados (NOGUEIRA, 2010).

2.7. Processos de produção de combustíveis derivados de óleos vegetais ou gordura animal

Para solucionar problemas relacionados ao uso direto dos óleos vegetais nos motores a diesel, algumas modificações têm sido propostas. Dentre as principais técnicas destacam-se a microemulsão, pirólise (craqueamento térmico) e transesterificação. Dentre os métodos citados, o mais importante é a transesterificação, onde se obtêm um combustível limpo e ambientalmente mais seguro a partir de óleos vegetais ou gordura animal (ENWEREMADU; MBARAWA, 2009).

2.7.1. Microemulsão

Para resolver o problema da alta viscosidade dos óleos vegetais, microemulsões com líquidos imiscíveis (como metanol, etanol e 1-butanol) têm sido estudadas. As microemulsões são definidas como dispersões coloidais transparentes e termodinamicamente estáveis – onde o diâmetro das partículas da fase dispersa é inferior a um quarto do comprimento de onda da luz visível (BALAT; BALAT, 2010).

2.7.2. Pirólise

A pirólise (craqueamento térmico) é a conversão de uma substância em outra por meio de calor, com ou sem auxílio de um catalisador. O craqueamento térmico de óleos e gorduras resulta na produção de alcanos, alcenos, alcadienos, cicloalcanos, alquilbenzenos, ácidos carboxílicos, compostos aromáticos e pequenas quantidades de produtos gasosos. Durante o processo ocorre a clivagem das ligações químicas para produzir moléculas pequenas (DEMIRBAS, 2009). A pirólise, no entanto, não é muito seletiva e uma ampla gama de compostos é geralmente obtida de acordo com a fonte de triglicerídeo. Além disso, os resíduos sólidos de carbono que são formados durante a reação exigem novas etapas de separação (HELWANI, 2009).

Figura 5 - Mecanismo de decomposição térmica dos triglicerídeos.

2.8. Transesterificação

Transesterificação é o termo genérico usado para descrever a série de reações orgânicas onde a ligação éster é substituída por um radical alcoxi (oriundo de um álcool). Este processo também pode ser chamado de alcoólise. A transesterificação é uma reação baseada no equilíbrio químico e a sua transformação ocorre essencialmente misturando os reagentes. A presença de um catalisador (geralmente um ácido ou base forte) acelera consideravelmente o ajuste do equilíbrio (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998). A reação de transesterificação está representada na Figura 6.

Figura 6 - Transesterificação de triglicerídeos (R representa cadeia carbônica).

Na transesterificação os triglicerídeos dos óleos vegetais reagem com um álcool na presença de um catalisador para a produção de ésteres alquílicos denominados biodieseis. A razão molar é de 3 mols de álcool para 1 mol de triglicerídeo. Para atingir um alto rendimento do éster, o álcool deve ser usado em excesso, deslocando-se o equilíbrio da reação no sentido de formação dos ésteres e glicerol. As principais variáveis da reação são: composição dos ácidos graxos presentes nos óleos, tipo de catalisador, álcool empregado, teor de água no óleo e taxa de agitação (SHARMA; SINGH, 2009; SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998). A reação, porém, não se desenvolve diretamente como na Figura 6 - primeiramente os triglicerídeos (TG) reagem para formar os diglicerídeos (DG), os quais reagem com o álcool para formar monglicerídeos (MG) que finalmente reagem para formar o glicerol (Figura 7).

Figura 7 - Etapas da transesterificação.

A Figura 8 demonstra qualitativamente a relação entre conversão e tempo de reação para um processo em que di- e monoalclilgliceróis estão representados como intermediários de reação. Aspectos quantitativos desta Figura, como a concentração final dos vários tipos de glicerídeos e a concentração máxima que di- e monoalclilgliceróis podem atingir durante o processo, podem variar consideravelmente de reação para reação, dependendo das condições em que ela é realizada (KNOTHE et al, 2006).

Figura 8 - Gráfico qualitativo de conversão em uma reação progressiva de transesterificação.

Uma vez que a reação de transesterificação é concluída, e após a remoção do álcool, dois produtos permanecem no meio reacional: os ésteres (biodiesel), mono e di-gliceróis e glicerol. O glicerol é muito mais denso do que o biodiesel e é depositado no fundo, permitindo, assim, que seja separado dos ésteres (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

Várias revisões bibliográficas relacionadas à transesterificação como processo para produção de biodiesel já foram publicadas na literatura. Da mesma forma, a produção de biodiesel por transesterificação tem sido motivo para numerosos artigos científicos. Freedman et al. (1984) relataram a reação de transesterificação do óleo de soja e outros óleos vegetais com etanol e metanol, variando-se a razão molar (álcool/óleo), temperatura de reação, tipo e quantidade de catalisador, obtendo deste modo conversões de até 99%. Schwab et al. (1987) promoveram a alcóolise do óleo de girassol com metanol, etanol e butanol (até ponto de ebulição de todos os alcoois), catalisada por metóxido de sódio (NaOCH_3). Kim et al. (2004) desenvolveram um processo de produção de biodiesel a partir de óleos vegetais usando catalisadores heterogêneos $\text{Na}/\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Esses catalisadores mostraram a mesma atividade quando comparados a catalisadores homogêneos convencionais. Bournay et al. (2005) promoveram um novo processo de produção de biodiesel, onde catalisadores sólidos formados por óxido de zirconia e alumina foram utilizados. Os resultados mostraram que o processo não necessita de nenhum tratamento para remover o catalisador do biodiesel e os rendimentos em ésteres metílicos foram próximos ao valor teórico. As reações foram realizadas a elevadas temperatura e pressão. Além disso, o glicerol obtido apresentou pureza de aproximadamente 98%. Ma e Hanna (1999) resumiram os parâmetros que afetam significativamente a transesterificação – onde incluem temperatura, razão molar (álcool/óleo), concentração e tipo de catalisador. A transesterificação pode ser realizada em diferentes temperaturas e um maior rendimento em ésteres metílicos ou etílicos pode ser obtido com o aumento das mesmas. Zabeti et al. (2009) relataram que a razão molar (álcool/óleo) na transesterificação depende do tipo de catalisador utilizado. Usando KOH como catalisador homogêneo básico, a razão molar álcool/óleo requerida nesta situação é de aproximadamente 6:1. No entanto, se utiliza um catalisador ácido, a razão molar neste caso é maior.

Catálise básica, ácida e enzimática são as três formas estudadas para a produção de biodiesel. A catálise enzimática atraiu muita atenção nos últimos anos, pelo fato das enzimas tolerarem os ácidos graxos livres e água presentes nos óleos vegetais, evitando, desse modo, a formação de sabão e facilitando a separação do glicerol – problemas que

comumente ocorrem com a transesterificação por via química. Entretanto, as enzimas possuem um preço muito elevado para a utilização comercial na produção de biodiesel.

2.8.1. Transesterificação via catálise básica.

O mecanismo de reação para a transesterificação via catálise básica foi formulado em três etapas (Figura 9). A primeira etapa é a reação da base com o álcool, produzindo um alcóxido e o catalisador protonado. Em seguida, ocorre o ataque nucleofílico do alcóxido na carbonila do triglicerídeo, que gera um intermediário tetraédrico - o éster alquílico e o ânion correspondente do diglicerídeo. Após a desprotonação do catalisador, que regenera suas espécies ativas, ocorre a segunda reação com a molécula de álcool, reiniciando o ciclo catalítico. Diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo, formando uma mistura de ésteres alquílicos e glicerol (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998). Um pequeno excesso de álcool é necessário para deslocar o equilíbrio para a formação dos produtos e evitar reações paralelas. O tempo de reação decai significativamente usando temperaturas próximas ao ponto de ebulição do álcool (SAMIOS et al., 2009).

Figura 9 - Mecanismo de transesterificação via catálise básica dos óleos vegetais.

A catálise básica é a forma mais utilizada na transesterificação: apresenta inúmeras vantagens, como uma reação mais rápida com baixa razão molar álcool/óleo e bons rendimentos de reação. Entretanto a catálise básica requer um meio de reação mais anidro do que a catálise ácida. A presença de água leva a hidrólise dos triglicerídeos – o que promove a formação de emulsão ou sabão, caso a concentração de catalisador seja maior do que a necessária (SAMIOS et al., 2009).

Um fator importante na catálise básica trata-se da pureza dos óleos: reações desta natureza têm se mostrado sensíveis aos ácidos graxos livres presentes nas fontes de triglicerídeos. A concentração de ácidos graxos livres não deve exceder certo limite, a eficiência da reação é afetada quando a concentração de ácidos graxos livres passa de 0,5% em peso (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008). Os ácidos graxos livres podem também reagir com o catalisador alcalino formando sabão, inibindo, deste modo, a separação do biodiesel da glicerina e da água de lavagem. A maior parte do biodiesel produzido atualmente é feita a partir de óleos comestíveis, utilizando metanol e catalisador alcalino. No entanto, existem grandes quantidades de óleos de baixo custo e gorduras animais que poderiam ser convertidos em biodiesel. Os problemas com o processamento deste óleo estão relacionados à grande quantidade de ácidos graxos livres que impedem que sejam convertidos em biodiesel utilizando catalisadores alcalinos (BALAT; BALAT, 2010).

Industrialmente, a catálise básica é a mais utilizada por ser menos corrosiva do que a catálise ácida. Os principais compostos alcalinos empregados na indústria são os hidróxidos de metais alcalinos e carbonatos de sódio e potássio (HELWANI et al., 2009).

2.8.2. Transesterificação via catálise ácida

O mecanismo de reação para a transesterificação via catálise ácida foi formulada em três etapas (Figura 10). Primeiramente, a carbonila é protonada formando um carbocátion. Em seguida, o carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula do álcool, formando um intermediário tetraédrico. Por fim, ocorre a eliminação de um diglicerídeo e do éster, juntamente com a regeneração da espécie H^+ . Monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo, formando uma mistura de ésteres alquílicos e glicerol (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

Figura 10 - Mecanismo de transesterificação via catálise ácida dos óleos vegetais.
Onde $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$: cadeia carbônica dos ácidos graxos; R_4 : cadeia do álcool.

A transesterificação de óleos vegetais com alta concentração de ácidos graxos livres possui melhor desempenho na catálise ácida – não há formação de sabão, porém são necessárias alta temperatura de reação e elevada razão molar (álcool/óleo) (ROBLES-MEDINA et al., 2009). Deste modo, a catálise ácida requer um tempo de reação maior do que a catálise básica. Este fato pode ser explicado através do mecanismo de reação. Na catálise ácida a protonação do oxigênio da carbonila é a chave para a interação com o álcool. Este primeiro passo aumenta o caráter eletrofílico do carbono adjacente, resultando em moléculas intermediárias suscetíveis ao ataque nucleofílico. Em contraste, a catálise

básica tem uma rota mais direta, na qual o íon alcóxido é criado inicialmente e atua diretamente como um nucleófilo forte (LAM; LEE; MOHAMED, 2010).

Os catalisadores ácidos dificilmente são utilizados em escala industrial, pois possuem uma taxa de reação mais lenta e menor produtividade. Entretanto a catálise ácida é recomendada quando a matéria-prima apresenta elevado grau de ácidos graxos livres. A transesterificação ácida pode ser usada em conjunto com a básica (processo de duas fases). Estes dois processos permitem a utilização de matérias-primas de baixo custo, como óleo usado (óleo de fritura), com alto teor de ácidos graxos livres. Os catalisadores ácidos convertem ácidos graxos em ésteres no primeiro estágio, em seguida, o catalisador básico converte os triglicérides restantes também em ésteres (ROBLES-MEDINA et al., 2009).

2.8.3. *Catálise homogênea*

Na catálise homogênea ácida os principais catalisadores utilizados são os ácidos sulfúrico, clorídrico e sulfônico (HELWANI et al., 2009(a)). Os catalisadores homogêneos ácidos apresentam alto rendimento em ésteres alquílicos, porém a reação é lenta e requer elevadas temperaturas e mais de 3h para completar a conversão. A metanólise do óleo de soja, com 1% (mol) de H_2SO_4 , na razão molar álcool/óleo de 30:1 a 65°C, leva 18 horas para completar a reação – com rendimento de 99%. Já a etanólise a 78°C, usando as mesmas condições citadas, são necessárias 50 horas para ser finalizada (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

Na transesterificação via catálise homogênea básica o processo geralmente é catalisado por alcóxidos, hidróxidos, bem como carbonato de sódio e potássio. Os alcóxidos, tais como o $NaOCH_3$, são os catalisadores mais reativos, onde podem apresentar rendimento de até 98% em reações de curta duração (30 min), mesmo em baixa concentração molar em relação ao óleo (0,5% p/p). Os hidróxidos (NaOH e KOH) são mais baratos do que os alcóxidos, porém, menos reativos. Contudo, são uma boa alternativa, pois também apresentam altas conversões na concentração molar de 1 ou 2% em relação ao óleo (HELWANI et al., 2009).

2.8.4. *Catálise heterogênea*

Vários catalisadores sólidos, com características básicas, foram desenvolvidos para a produção de biodiesel, tais como: zeólitas, óxidos de metais alcalinos e hidrotalcitas

(LAM; LEE; MOHAMED, 2010). Atualmente, novas pesquisas para o desenvolvimento de catalisadores ácidos sólidos na reação de transesterificação têm sido realizadas – acredita-se que os catalisadores sólidos ácidos apresentam um grande potencial para substituir o catalisador líquido. Alguns exemplos de catalisadores heterogêneos desenvolvidos em pesquisas são: fosfato de vandila, molibdato de sódio, óxido de estanho sulfatado e zircônia-alumina sulfatada (LEE; SAKA, 2010).

Dentre as várias vantagens em se utilizar a catálise heterogênea (LAM; LEE; MOHAMED, 2010), destacam-se:

- melhor desempenho à presença de ácidos graxos livres;
- elimina da etapa de lavagem do biodiesel;
- fácil separação do catalisador do meio reacional, resultando em baixa contaminação do produto;
- o catalisador pode ser reutilizado;
- redução no problema de corrosão quando utiliza-se catalisadores homogêneos ácidos

2.8.5. Efeito do álcool e da razão molar na transesterificação

Uma das variáveis mais importantes que afetam no rendimento dos ésteres é a razão molar álcool/triglicerídeo. A estequiometria para a transesterificação são 3 mols de álcool e um mol de triglicerídeo, para produzir 3 mols de ésteres alquílicos e um mol de glicerol. Entretanto, a transesterificação é uma reação de equilíbrio onde um excesso de álcool é necessário para que se desloque no sentido direto (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006). Elevadas concentrações molares resultam em uma grande produção de ésteres em baixo tempo de reação. A razão molar pode variar de 1:6 até 1:40 na transesterificação dos óleos vegetais (DEMIRBAS, 2009). Entretanto, elevadas razões molares podem aumentar a solubilidade da glicerina, prejudicando deste modo sua separação do meio reacional. Além disso, quando a glicerina permanece na solução promove o deslocamento do equilíbrio no sentido contrário de formação dos ésteres (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006). Aumentar a razão molar além da proporção ideal não garante um aumento no rendimento, mais sim, um elevado custo para a recuperação do álcool. Um dos fatores a ser considerados é o tipo de catalisador - para catalisadores básicos a razão é usualmente de 6:1, e quando o percentual de ácidos graxos livres nos óleos ou gorduras é elevado,

como óleos de resíduos de cozinha, uma razão molar de até 15:1 é necessária, utilizando-se catalisadores ácidos (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

Os principais alcoóis empregados na transesterificação são o metanol, etanol, propanol e butanol. O metanol apresenta maior reatividade quando comparado ao etanol, porém, o país é importador do produto. A produção nacional de biodiesel utiliza, na maioria dos casos, etanol em suas plantas industriais (SHARMA; SINGH, 2009).

Um dos problemas relacionados ao uso do etanol é a formação de emulsões durante a transesterificação. Metanol e etanol não são miscíveis com triglicerídeos à temperatura ambiente e a mistura reacional ocorre por meio de um agitador mecânico para aprimorar a transferência de massa, podendo, durante a reação, ocorrer a formação de emulsões. No caso do metanol, as emulsões se quebram facilmente, formando uma camada inferior de glicerol e a superior rica em ésteres metílicos. Na etanólise, estas emulsões são mais estáveis e de difícil separação e purificação dos ésteres. As emulsões ocorrem devido à formação de intermediários (monoglicerídeos e diglicerídeos), os quais possuem tanto grupos polares (hidroxila) quanto apolares (hidrocarbonetos) – esses intermediários possuem sítios ativos de elevada força ligando uns aos outros e formando as emulsões (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006).

2.8.6. Efeito da água e dos ácidos graxos livres na transesterificação

Os ácidos graxos e água, presentes nos óleos e gorduras, podem representar um grande problema durante a transesterificação. Quando a água está presente, especialmente a temperaturas elevadas, pode ocorrer a hidrólise dos triglicerídeos e diglicerídeos, formando um ácido graxo (Figura 11) (ATADASHI; AROUA; ABDUL AZIZ, 2011). Na reação alcalina, os ácidos graxos formados reagem com o catalisador produzindo sabão e não os ésteres. Há uma grande perda no rendimento quando a concentração de ácidos graxos no meio reacional está em aproximadamente 2% (p/p) (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008).

Figura 11 - Hidrólise de um triglicerídeo.

A formação de produtos saponificados de ácidos graxos tende a ser maior à temperatura ambiente e pode levar a formação de um produto semi-sólido (gel) de difícil recuperação. Outros efeitos negativos causados pela formação de sabão podem ser citados, tais como: consumo do catalisador, redução dos sítios ativos dos catalisadores, dificuldade na separação do glicerol e purificação da matéria prima (ATADASHI; AROUA; ABDUL AZIZ, 2011).

2.9. Hidróxidos duplos lamelares como catalisadores na transesterificação

As argilas estão entre os minerais mais comuns encontrados na terra e têm sido utilizados pelo homem durante séculos. As argilas podem ser divididas em dois grandes grupos: catiônicos (amplamente encontrados na natureza) e aniônicos (raros na natureza). As argilas aniônicas, apesar de difícil ocorrência, são relativamente simples e fácil de sintetizar (VACCARI, 1998). O termo “argila aniônica” é usado para designar hidróxidos duplos lamelares (HDL/hidrotalcita), sintéticos ou naturais, contendo no domínio interlamelar espécies aniônicas. Esta designação é devida a um paralelo com o termo “argilas catiônicas”, usados para materiais que são constituídos de camadas negativamente carregadas de aluminossilicatos, por exemplo: $\text{SiO}_2\text{-Al(OH)}_3$ (com cátions alumínio ocupando o sítio do silício ou cátions divalentes como Mg^{2+} ou Ca^{2+} ocupando o sítio do

alumínio), as quais possuem cátions interlamelares neutralizando as cargas (CREPALDI; VALIM, 1998).

Os hidróxidos duplos lamelares sintéticos são muito promissores em um grande número de aplicações possíveis devido à sua grande versatilidade, baixo custo e vasta gama de composição (RIVES, 2002).

Os HDLs são amplamente empregados como catalisadores e precursores de óxidos mistos em inúmeras aplicações catalíticas – uma das principais utilizações é na transesterificação de óleos vegetais (LI; XU; RUDOLPH, 2009). Georgogianni et al. (2009) realizaram a transesterificação do óleo de soja com metanol na presença de hidrotalcita (Mg-Al), obtendo conversão de 97%. Li et al. (2009) utilizaram óxidos mistos derivados de hidróxidos duplos lamelares na transesterificação do óleo de canola com etanol por 5 horas. O estudo avaliou os efeitos da temperatura, razão molar e atividade do catalisador. Gao et al. (2010) obteve catalisadores do tipo K/Ca-Al a partir dos hidróxidos duplos lamelares (Ca-Al) para aplicação na transesterificação do óleo de palma. A impregnação da hidrotalcita (Ca-Al) com KF propiciou melhoras na atividade do catalisador, chegando a 97,98% de conversão. A reação foi realizada a 65°C, com 5% (em relação ao óleo) de catalisador e razão molar de 12:1 durante 5 horas. Shumaker et al. (2008) examinaram as propriedades dos hidróxidos duplos lamelares (Li-Al, Mg-Al e Mg-Fe) na transesterificação do óleo de soja com metanol, onde a hidrotalcita Li-Al apresentou maior atividade catalítica. Albuquerque et al. (2008) investigaram o uso dos óxidos Mg-Al e Mg-Ca como catalisadores na metanólise do óleo de girassol, obtendo-se conversão de 92% com uma razão molar de 12:1, temperatura de 65°C com 3,8% do catalisador Mg-Ca. Antunes et al. (2008) avaliou as propriedades básicas dos óxidos mistos derivados de hidrotalcitas (Mg-Al e Zn/Mg/Al) na transesterificação do óleo de soja com metanol, obtendo conversões acima de 60% a 130°C.

Além de aplicações como catalisadores e precursores de catalisadores, os hidróxidos duplos lamelares também se destacam em outras áreas, tais como: trocadores de íons, filtros, agentes descolorizantes, adsorventes industriais, estabilizadores poliméricos, aparelhos ópticos e precursores cerâmicos (ALVES, 2009).

2.9.1. Estrutura dos hidróxidos duplos lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares podem ser representados pela seguinte fórmula geral:

Onde: M^{2+} = cátion metálico divalente;

M^{3+} = cátion metálico trivalente;

A^{m-} = ânion intercalado com carga m-;

$x = M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$, $0,2 \leq x \leq 0,33$.

Os compostos do tipo hidrotalcita possuem camadas com estrutura tipo brucita ($Mg(OH)_2$). As lamelas da brucita são neutras, com os cátions magnésio localizados no centro de octaedros, que possuem em seus vértices ânions hidroxila. Estes octaedros compartilham arestas formando uma estrutura como mostrada na Figura 12. Com a substituição de cátions divalentes por trivalentes, nestas camadas, obtêm-se uma lamela carregada positivamente, mas com estrutura idêntica a lamela da brucita. Estas lamelas, para serem estabilizadas, necessitam da presença de ânions interlamelares (CREPALDI; VALIM, 1998).

Figura 12 - Estrutura esquemática da Brucita ($Mg(OH)_2$).

Quando os íons Mg^{2+} são substituídos por um íon trivalente com raio atômico semelhante (como Fe^{3+} e Al^{3+}), uma carga positiva é gerada na camada. Esta carga positiva é compensada com ânions $(CO_3)^{2-}$, que ocupam o espaço interlamelar entre as camadas de brucita. A camada interlamelar pode ser preenchida também por moléculas de água. Íons M^{2+} e M^{3+} podem ser acomodados no centro da configuração de grupos OH^- nas camadas tipo brucita - desde que tenham raios atômicos semelhantes ao do Mg^{2+} para formar compostos do tipo hidrotalcita. Caso contrário, espécies com diferentes simetrias podem ser formadas (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Figura 13 - Representação da estrutura dos hidróxidos duplos lamelares.

Estudos mostram que o domínio interlamelar apresenta uma natureza desordenada. As características físicas dos HDLs, como propriedade de troca iônica, mudança no estado de hidratação e propriedades elétricas confirmam este estado desordenado. Estas propriedades levam alguns autores a considerarem o domínio interlamelar como um estado quase líquido (CREPALDI; VALIM, 1998).

Várias combinações entre cátions di e trivalentes são utilizadas na síntese dos HDLs, obtendo resultados variados, dependendo da composição e do método de síntese aplicados. A razão entre os cátions di e trivalentes nos HDLs (M^{2+}/M^{3+}) pode variar de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa x entre 0,2 e 0,33. Esta razão determina a densidade de carga na lamela, tendo grande influência sobre as propriedades do material como cristalinidade. Este efeito é um pouco mais complicado sobre a propriedade de troca iônica: uma redução nesta razão, ou aumento da densidade de carga, dificulta cineticamente a troca, e, o contrário, diminui a capacidade total de troca (ALVES, 2009).

Dentre as principais espécies catiônicas presentes na estrutura da hidrotalcita, pode-se destacar (FORANO, 2004):

- $M^{2+} = \text{Mg, Ca, Sr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd};$
- $M^{3+} = \text{Al, Cr, Fe, Sc, Ga, Ce};$
- $M^{1+} = \text{Li};$

- $M^{4+} = \text{Zr, Pd, Sn}$.

Não há praticamente nenhuma restrição quanto à natureza dos ânions que podem compensar a carga positiva das camadas das hidrotalcitas, o único problema pode estar relacionado com a preparação de materiais puros ou bem cristalinos. Por exemplo, ao preparar um HDL contendo diferentes ânions carbonatos, é muito difícil evitar a contaminação por CO_2 presente na solução. Os principais ânions contidos nos HDLs são:

- Ânions inorgânicos: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(\text{ClO}_4)^-$, $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{ClO}_3)^-$, $(\text{IO}_3)^-$, OH^- , $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, $(\text{WO}_4)^{2-}$, $(\text{CrO}_4)^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$;
- Heteropoliácidos: $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$;
- Ácidos orgânicos: adípico, oxálico, succínico, malônico, sebácico entre outros.

O número, tamanho, orientação e a força entre os ânions e as hidroxilas das camadas do tipo brucita, determinam a espessura entre as lamelas (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Tabela 3 - Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDLs.

Divalentes	Cátions Trivalentes							
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Se	Ti*
Mg	x	x	x				x	
Ni	x	x	x	x		x		
Zn	x		x					
Cu	x		x					
Co	x			x				x
Mn	x				x			
Fe	x	x						
Ca	x							
Li**	x							

*tetraivalente **monovalente

As hidrotalcitas podem apresentar duas seqüências de empilhamento das lamelas: romboédrica e hexagonal (Figura 14). As duas formas podem ser distinguidas apenas pelas análises de raios X, uma vez que possuem as mesmas propriedades físicas, assim como os óxidos mistos obtidos pela decomposição térmica dos HDLs. As hidrotalcitas cristalizam-se com uma seqüência de empilhamento romboédrica 3R, onde os parâmetros de unidade de célula são “a” e “c=3c” (onde c é a espessura de uma camada brucita e do domínio interlamelar). Para seqüência de empilhamento do tipo 2H, os parâmetros de célula são “a” e “c=2c”. A forma de empilhamento mais comum das hidrotalcitas é a romboérica, já a hexagonal é obtida a altas temperaturas (VACCARI, 1998). Uma terceira seqüência de

empilhamento foi descrita na literatura pertencente ao sistema hexagonal - foi designada como 1H, essencialmente relacionada com uma variedade de HDLs altamente hidratados contendo sulfato (CREPALDI; VALIM, 1998).

Figura 14 - Esquema representando os possíveis politipos para os hidróxidos duplos lamelares.

2.9.2. Propriedades dos hidróxidos duplos lamelares

2.9.2.1. Estabilidade térmica

A hidrotalcita e seus similares sintéticos são os compostos mais estudados quanto a sua estabilidade térmica. Tanto para o mineral natural quanto para materiais sintéticos, existem faixas de temperatura onde certas substâncias são decompostas (CREPALDI; VALIM, 1998).

A decomposição térmica das hidrotalcitas ocorre em quatro etapas: (i) remoção de água fisicamente adsorvida na superfície externa do composto; (ii) remoção de água da camada intelamelar; (iii) remoção do grupo hidroxila da camada brucita; e (iv) remoção do anion interlamelar. A última etapa não ocorre em todos os casos, tal como: HDLs com decavanadatos intercalados. A primeira etapa se dá a temperaturas abaixo de 100°C; a etapa (ii) ocorre até a 200°C, entre 200°C e 450°C, a etapa (iii) e acima de 600°C a etapa (iv) (RIVES, 2002(a)).

Estas transições dependem qualitativa e quantitativamente de vários fatores, como a natureza dos cátions, tipo de ânions, cristalinidade e atmosfera de aquecimento. Como exemplo, a temperatura de eliminação dos ânions pode variar de 200°C, para bromatos, e 900°C, para sulfatos. Além disso, o aquecimento das hidrotalcitas no ar ou em atmosfera de nitrogênio (para evitar reações de oxi-redução) resulta na formação de espinélio

(compostos que possuem estrutura cúbica com fórmula AB_2O_4) e óxidos divalentes livres. A formação do espinélio depende consideravelmente da natureza dos cátions. Por exemplo: o composto $NiCr_2O_4$ se forma a temperaturas mais baixas do que o $NiAl_2O_4$, com uma ligeira influência da atmosfera de aquecimento. Portanto, há uma relação intrínseca entre a temperatura e a decomposição dos HDLs, promovendo a formação de compostos metaestáveis com fases cristalinas e amorfas. Essas fases podem ser encontradas com diferentes nomes, tais como: fase espinélio e óxidos mistos. Contudo estes óxidos mistos têm estruturas desordenadas, contendo um excesso de cátions divalentes em comparação à quantidade presentes nos espinélios estequiométricos. Análises realizadas nestas fases mostram inicialmente uma retenção na morfologia original, sugerindo que, durante a decomposição térmica, ocorre a liberação de vapor e CO_2 através de orifícios na superfície dos cristais sem ocorrer a desaluminização da camada brucita. De acordo com este mecanismo, inicialmente a área superficial do composto aumenta consideravelmente. Seguido do acréscimo da temperatura e da formação da fase espinélio, ocorre uma drástica redução da área superficial (VACCARI, 1998). Outros fatores relacionados às fases de decomposição das hidrotalcitas podem ser citados, tais como (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991):

- diferenças na preparação do HDL e temperatura de precipitação;
- taxa de aquecimento;
- presença de impurezas resultantes da etapa de precipitação.

2.9.2.2. Porosidade e área superficial específica

A porosidade e área superficial dos HDLs são propriedades que estão intimamente ligadas e de grande importância para a aplicabilidade dos mesmos como adsorventes e catalisadores.

Os valores de área superficial específica, encontrados na literatura, normalmente estão em uma faixa de 50 a 80 m^2/g , porém tem-se registros de valores de área superficial em torno de 200 m^2/g e de 12 m^2/g , de acordo com a temperatura de calcinação (CREPALDI; VALIM, 1998).

O tratamento hidrotérmico afeta a área superficial dos HDLs (Figura 15), assim como o tempo utilizado neste tratamento, velocidade de adição dos reagentes durante a preparação e a concentração das substâncias utilizadas. Estes fatores afetam a coagulação,

a forma e a porosidade das partículas formadas, influenciando o valor final da área superficial do produto (RODRIGUES, 2007).

Figura 15 - Área superficial (m^2/g) versus raio de poro ($\text{\AA}$).

Em temperaturas intermediárias de calcinação (200°C) ocorre um aumento nos valores de área superficial e de volume de poros, formando, na maioria dos casos, sólidos amorfos. Com o aumento da temperatura promove-se a redução da área e volume de poros, resultando em espécies com estruturas bem definidas. A elevação da área superficial normalmente é resultado da formação de canais durante a evaporação da água e liberação dos gases CO_2 . Este fato pode ser confirmado utilizando HDLs com ânions interlamelares não voláteis (RIVES, 2002(a)).

A porosidade de um material exerce influência sobre algumas de suas propriedades físicas, tais como: densidade, condutividade térmica e resistência mecânica. Como consequência, o controle da porosidade é de grande importância, por exemplo: na forma dos catalisadores, adsorventes industriais, membranas e cerâmicas.

2.9.2.3. Efeito memória

O efeito memória (Figura 16) refere-se à capacidade de compostos obtidos pela decomposição térmica das hidrotalcitas, que contêm um ânion volátil na camada

interlamelar, de reconstituir sua estrutura original por meio da adsorção de vários ânions ou, simplesmente, pela exposição ao ar (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Figura 16 - Esquema representando a propriedade do efeito memória.

As condições da calcinação (temperatura, taxa de aquecimento e duração) são parâmetros determinantes na recuperação da estrutura da hidrotalcita. A reconstrução da estrutura dos HDLs se dá através da adição de vapor de água pressurizado por 24 horas, para temperaturas de calcinação que não excedam 600°C. Amostras calcinadas a 750°C recebem o mesmo tratamento, porém com duração de pelo menos 3 dias. Entretanto, alguns limites de reversibilidade são observados. Repetidos ciclos de calcinação/hidratação das hidrotalcitas promovem o decaimento dos ânions carbonatos presentes nas camadas interlamelares e um aumento na extração dos cátions trivalentes da camada brucita (FORANO et al., 2006). Além disso, a tendência de diferentes elementos formarem a fase espinélio é um fator importante neste processo, levando-se em conta que apenas fases amorfas dos óxidos mistos promovem uma melhor reconstrução da estrutura original (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

2.9.2.4. Basicidade e Acidez

A acidez e basicidade dos compostos do tipo hidrotalcita são avaliadas por meio de modelos clássicos de acidez e basicidade de Brønsted e Lewis: sítos de Brønsted são aqueles que doam ou recebem prótons, ou seja, sítos ácidos e básicos, respectivamente; e os sítos de Lewis são doadores ou receptores de pares de elétrons, ou seja, sítos básicos e ácidos, respectivamente (VILLANUEVA, 2005).

De acordo com o conceito de acidez e basicidade de Lewis, toda reação ácido-base representa o compartilhamento de um par de elétrons entre uma base e um ácido –

resultando em uma ligação covalente entre o ácido e a base. A facilidade com que esta reação ocorre depende da força do ácido e da base, e também, da “dureza” e “maciez” dos compostos.

Segundo Villanueva (2005) a classificação de “dureza” e “maciez” apresenta certas características:

- bases “macias”: o átomo doador de elétron possui baixa eletronegatividade e alta capacidade de se polarizar e facilidade em sofrer oxidação;
- bases “duras”: possuem alta eletronegatividade, baixa capacidade de se polarizar, dificuldade de sofrer redução e oxidação;
- ácidos “macios”: possuem átomos receptores grandes, baixa carga positiva, contêm pares de elétrons não compartilhados na camada de valência, baixa eletronegatividade e alta capacidade de polarização;
- ácidos “duros”: possuem átomos receptores pequenos, carga positiva elevada, baixa capacidade de polarização e alta eletronegatividade.

Os cátions di e trivalentes e os ânions interlamelares contidos na hidrotalcita são classificados como ácidos e bases “duras”, respectivamente, porém, não é possível identificar entre esses cátions ou ânions o grau de dureza.

2.9.2.5. Capacidade de troca aniônica

Devido à estrutura lamelar dos HDLs ser baseada no empilhamento de camadas positivas aprisionando espécies aniônicas no domínio interlamelar, torna-se favorável a difusão destes ânions. Esta propriedade é amplamente utilizada na preparação de novos compostos, através da troca aniônica dos ânions interlamelares e a partir de um precursor previamente preparado (RODRIGUES, 2007).

Do ponto de vista termodinâmico os HDLs dependem, sobretudo, das interações eletrostáticas entre os compostos da camada brucita e os ânions interlamelares. Outro fator importante é o aumento da constante de equilíbrio da troca iônica quando o raio atômico dos ânions diminui. A troca aniônica é favorecida quando se utiliza ânions de alta densidade de carga (FORANO et al., 2006).

Para qualquer método de substituição lamelar é de extrema importância conhecer a capacidade do ânion para estabilizar na estrutura lamelar, devendo-se considerar a ordem de classificação de ânions quanto à capacidade de estabilização (RODRIGUES, 2007).

Calculando-se a constante de equilíbrio de várias reações de troca aniônica, pode-se determinar a ordem de afinidade dos HDLs para ânions monovalentes:

e ânions divalentes:

Os resultados confirmam a forte afinidade do ânion carbonato e salientam a necessidade de preparar este tipo de composto em atmosfera livre de CO_2 (FORANO et al., 2006).

2.9.3. Métodos de síntese dos hidróxidos duplos lamelares

2.9.3.1. Coprecipitação ou método sal-base

Existem diferentes métodos de produção de HDLs, dentre os mais importantes estão: co-precipitação, redução de área, sal-óxido, eletroquímico e sol-gel (PALMER; FROST; NGUYEN, 2009).

O método de co-precipitação é baseado na adição lenta de soluções salinas contendo metais di e trivalentes com uma solução alcalina (PALMER; FROST; NGUYEN, 2009). Para garantir uma precipitação simultânea de um ou mais cátions, é necessário que a reação ocorra em condições de supersaturação. A co-precipitação em altas concentrações geralmente promove a formação de materiais com menor cristalinidade, quando comparada com a co-precipitação a baixa saturação, devido à constituição de um grande número de núcleos cristalinos. Depois da precipitação a baixas e/ou altas concentrações é necessário o tratamento térmico para melhorar a cristalinidade do material (GOH; LIM; DONG, 2008).

Encontram-se na literatura inúmeros trabalhos empregando-se este método de duas formas diferentes: co-precipitação a pH constante e co-precipitação a pH variável.

O método de co-precipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalentes e trivalentes sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado.

Para a síntese por co-precipitação a pH constante utiliza-se o recurso de adicionar ao mesmo tempo a solução dos sais dos cátions e a solução alcalina. Em relação à co-

precipitação a pH variável, este método tem como desvantagem o aparato utilizado ser mais oneroso (Figura 17) e, como vantagem, a maior homogeneidade dos materiais obtidos, além de um melhor controle das condições de operação (CREPALDI; VALIM, 1998).

Figura 17 - Esquema da co-precipitação a pH constante.

Estudos demonstram que as reações a pH constante promovem uma maior cristalinidade e uma maior média de diâmetro de poros em comparação aos produtos da reação a pH variável (PALMER; FROST; NGUYEN, 2009).

Além da concentração das soluções e pH, outras condições a serem controladas são: velocidade de adição, grau de agitação e temperatura (normalmente 35°C). A precipitação a temperaturas relativamente baixas é necessária para prevenir a formação de outras fases, como, por exemplo, a precipitação de hidróxidos simples (CREPALDI; VALIM, 1998).

2.9.3.2. Método sal-óxido

O método sal-óxido consiste na reação entre a suspensão do óxido com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. Neste caso, são adicionadas quantidades constantes da solução do metal trivalente sobre uma suspensão do óxido do metal divalente. Esta adição é realizada de forma lenta de modo que se mantenha

o pH constante. Este método apresenta algumas limitações, tais como: o óxido do metal divalente deve reagir com a solução do metal trivalente, mas não reagir rapidamente com água; o metal trivalente deve formar um sal solúvel com o ânion a ser intercalado em meio ácido (SANTOS, 2007; CREPALDI; VALIM, 1998).

2.9.4. Mecanismos de troca iônica para o hidróxido duplo lamelar formado por Ca^{2+} e Al^{3+}

Os mecanismos de reação dos HDLs, que possuem em sua estrutura os cátions Ca^{2+} e Al^{3+} , são redigidos através da troca aniônica. A interação eletrostática com a camada brucita se torna maior quando a densidade de carga dos ânions aumenta, formando uma estrutura mais estável. Deste modo, é facilitada a troca entre o ânion NO_3^- por ânions mais reativos, como o CO_3^{2-} . O ânion CO_3^{2-} possui uma forte ligação com os grupos hidroxilas presentes na estrutura, com isto, torna-se o íon mais comum nas camadas interlamelares da hidrotalcita. Como consequência, os carbonatos são conhecidos por serem ânions não substituíveis.

O mecanismo proposto por Radha et al. (2005) para os íons Ca^{2+} e Al^{3+} pode, em um primeiro momento, ocorrer em uma única etapa através da equação:

A equação acima pode também se desenvolver em duas etapas: primeiramente, o precursor da hidrotalcita é decomposto em uma camada de hidróxido carregada positivamente e ânions livres de acordo com a equação:

Na presença de excesso de íons X^{n-} , as camadas altamente reativas são reempilhadas para formar a estrutura do hidróxido duplo lamelar:

A troca aniônica envolve a quebra das interações eletrostáticas, bem como o rompimento das ligações entre o hidrogênio e a camada que contém os grupos $(OH)^-$. Além disso, está relacionada com a saída de ânions da camada interlamelar e a entrada de novos ânions para reconstruir a estrutura. Não há estimativas da força dessas interações e como podem ser comparadas com a força da ligação interlamelar. Com isto, Radha et al. (2005) supôs que em certas condições de pH, temperatura e concentração dos ânions, o precursor HDL pode se dissolver em uma primeira etapa de reação, como:

Os cátions que foram dissolvidos são reprecipitados com a entrada dos ânions. Dois fatores colaboram para a reprecipitação: (i) grande atividade do ânion de entrada; (ii) grande estabilidade termodinâmica, em consequência da baixa solubilidade do HDL.

As etapas 4 e 5 são chamadas de mecanismo dissolução-reprecipitação (D-R). Uma das maneiras de distinguir entre esses dois mecanismos é a realização da troca iônica com ânions potencialmente capazes de formar fases termodinamicamente estáveis com os cátions divalentes presentes. Neste caso, se a reação proceder através do mecanismo D-R, é esperada a formação de fases estáveis em preferência aos HDLs.

2.9.5. Impregnação dos hidróxidos duplos lamelares

Um dos mecanismos proposto para aumentar o desempenho de compostos do tipo hidrotalcita é a impregnação com uma substância ativa. Gao et al. (2010) realizaram a transesterificação do óleo de palma com metanol utilizando hidrotalcita Ca-Al impregnada com KF, obtendo rendimentos de até 97 %. A variação do material impregnado (KF) foi de 20-80%, razão molar (álcool/óleo) de 6:1 e 18:1, além de 5% em peso do catalisador relação à massa de óleo.

Outros estudos relataram a utilização de KNO_3 em HDLs aumentando a basicidade do composto (GAO et al., 2010). Trakarnpruk e Porntangjitlikit (2007) obtiveram rendimentos reacionais de 96,9% utilizando o composto CH_3COOK na impregnação de hidrotalcitas calcinadas na síntese de biodiesel, em uma razão molar de 30:1 (álcool/óleo) com metanol a 100°C e 7% em massa de catalisador durante 6 horas.

A estrutura dos hidróxidos duplos lamelares, quando calcinados, torna-se uma estrutura composta por óxidos mistos dos metais que compõe o material de origem. Os óxidos derivados da hidrotalcita apresentam características de suporte para outros compostos, tornando-os propícios para impregnação de materiais como iodeto de potássio, hidróxido de sódio e potássio (ALVES, 2009).

3. OBJETIVOS

A produção comercial do biodiesel no mercado nacional gerou uma alta demanda por questões sobre sua cadeia produtiva. Desta forma o presente trabalho tem por objetivos:

- Preparar e avaliar o potencial catalítico do sistema heterogêneo Ca-Al impregnado por K e Na, aplicado na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol/etanol visando à produção de biodiesel;
- Caracterizar o reagente e os produtos provenientes do processo de transesterificação de triglicerídeos e medir a taxa de conversão do biodiesel por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H);
- Caracterizar o catalisador por difratometria de raios X, volumetria de nitrogênio (área específica, volume de poros e distribuição de volume de poros).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

Os reagentes utilizados para a obtenção dos precursores e catalisadores, assim como nos testes de caracterização, foram os seguintes:

Tabela 4 - Reagentes utilizados na preparação dos precursores e dos catalisadores.

Reagentes	Pureza(%) (Marca)	Utilização
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	P.A. (Vetec)	Precursor
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	P.A. (Synth)	Precursor
Na_2CO_3	P.A. (CAAL)	Precursor
KOH	85% (Vetec)	Catalisador
NaOH	P.A. (Vetec)	Catalisador

Tabela 5 - Gases utilizados na caracterização dos catalisadores.

Gases	Pureza (%)	Utilização
Oxigênio	> 99.9%	Teste Catalítico
Hélio	> 99.9%	Teste Catalítico/BET
Ar Sintético	> 99.9%	Tratamento Térmico
Hidrogênio/Nitrogênio	10% H_2 /N ₂ 90%	Teste Catalítico/BET

Para a reação de transesterificação foram utilizados o óleo de soja (Purity®), metanol (P.A. Merck) e etanol anidro.

4.2. Preparação dos precursores

Os precursores do tipo hidrotalcita foram preparados empregando-se o método de coprecipitação contínua, com pH e temperatura constantes. O sistema (Figura 18) consiste em um reator de mistura contínuo construído em aço inox, com capacidade aproximada de 150 cm³. Na parte inferior encontra-se adaptada uma eletrobomba para prover forte agitação mecânica durante o processo de precipitação. O reator possui um eletrodo de vidro acoplado a um pHmetro digital, um termômetro de vidro e um banho termostatizado. Prepararam-se soluções aquosas contendo: 1,0mol/L dos sais $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - para se obter dois precursores com diferentes relações atômicas (Ca/Al 2:1 e Ca/Al 3:1). Utilizou-se como agente precipitante uma solução de 1,2 mol/L de Na_2CO_3 . O agente precipitante é uma base que se dissocia para fornecer o ânion hidróxido ou carbonato. Os íons metálicos combinam-se com a base produzindo o precipitado:

Os catalisadores foram identificados como $xK/yCa-Al$ ou $xNa/yCa-Al$, onde $x = 10$ e 20% p/p e $y = 2$ e 3 molar de Ca/Al .

Figura 148 - Reator de mistura contínuo utilizado na preparação dos precursores.

A precipitação foi realizada alimentando-se o reator com as duas soluções, uma contendo os íons metálicos e a outra o agente precipitante. Para atingir a temperatura de reação (55°C), as soluções foram pré-aquecidas por meio de um banho termostatzado localizado antes da entrada do reator. O pH da reação (10-11) foi ajustado em função da vazão variável das eletrobombas que fornecem a mistura reacional ao reator.

As massas, concentração molar e os volumes utilizados na coprecipitação encontram-se na Tabelas 6 a 8.

Tabela 6 - Massa dos reagentes utilizados na preparação dos precursores.

Sais	Massa dos reagentes (g)	
	Precursor 1	Precursor 2
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375,22	375,06
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	236,22	472,61
Na_2CO_3	424,22	636,33

Tabela 7 - Concentração molar dos reagentes utilizados na preparação dos precursores.

Saís	Concentração molar (mol/L)	
	Precursor 1	Precursor 2
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1,0	1,0
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,0	1,0
Na_2CO_3	1,0	1,0

Tabela 8 - Volume dos reagentes utilizados na preparação dos precursores.

Saís	Volumes utilizados (L)	
	Precursor 1	Precursor 2
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,5	0,5
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,0	1,5
Na_2CO_3	4,0	5,0

O processo geral para a obtenção dos precursores mediante o método de coprecipitação pode ser esquematicamente representado pela Figura 19:

Figura 19 - Etapas de preparação dos precursores.

A coprecipitação conduz a obtenção de precipitados cristalinos e/ou precipitados amorfos. Os precipitados amorfos são usualmente de composição flexível e podem ser metaestáveis, podendo-se transformar de uma estrutura inicialmente amorfa para uma estrutura cristalina. Os precipitados cristalinos encontram-se formados por partículas organizadas dentro de porosidades significativas, possuindo entre os vários elementos constituintes moléculas de água que originam-se de uma solução supersaturada (LE PAGE et al.,).

4.3. Transformação hidrotérmica

O precipitado foi mantido sob agitação por 24h, por meio de um agitador mecânico a temperatura ambiente.

4.4. Lavagem e secagem do precipitado

O processo de lavagem consiste de um fenômeno físico, dissolução, e depende essencialmente de: agitação e temperatura na qual é feito o processo e tempo de lavagem.

Os subprodutos da precipitação, contidos no precursor hidratado, são indesejáveis, pela inibição e/ou modificação da atividade catalítica final.

Os principais objetivos da lavagem do precipitado são (COURTY; MARCILLY, 1983):

- Substituir o líquido presente nos poros e espaços interlamelares por água pura para eliminação de íons ou solutos moleculares indesejáveis;
- Dissolver, por diluição, esses íons ou moléculas adsorvidas, presentes sobre a superfície do sólido ou misturadas no sólido depois da precipitação;
- Trocar os íons indesejáveis por outros que sejam facilmente decompostos no tratamento térmico.

O equipamento de lavagem (Figura 20) consta de um funil de Büchner e um kitassato acoplado a uma bomba a vácuo. Para a filtração do precipitado, utilizou-se um papel de filtro qualitativo de diâmetro igual a 24 cm.

Primeiramente, o vácuo foi ligado e logo a solução precipitada foi vertida no funil. Esperou-se que toda a água de lavagem fosse retirada com auxílio da bomba de vácuo e então, o precipitado foi retirado manualmente do papel de filtro e transferido para um bécker. Nesse bécker, foi adicionada água (70°C) deionizada a um volume aproximado de 3L e colocado sob agitação mecânica até que todo precipitado ficasse dissolvido. O processo foi repetido aproximadamente cinco vezes.

Finalmente, o precipitado foi recolhido em vidro de relógio e seco à temperatura de 100°C em estufa, por um período de 24h (com o objetivo de eliminar a água adsorvida).

Figura 20 - Sistema de filtração a vácuo.

4.5. Tratamento térmico

O tratamento térmico (calcinação) foi realizado em uma mufla (Figura 21) com controle de aquecimento e temperatura máxima de até 1200°C. As amostras foram calcinadas em cadinhos de porcelana a 450°C durante 5h, sendo que a temperatura foi elevada analogicamente com passo de 50°C.

Figura 21 - Mufla utilizada na calcinação dos catalisadores.

4.6. Impregnação com *KOH* e *NaOH*

A impregnação dos precursores com hidróxidos de potássio e sódio foi realizada em um roto-evaporador (Figura 22) a vácuo. Em um balão de vidro de fundo redondo foi adicionado o hidróxido (*KOH* ou *NaOH*) na proporção de 10% e 20% em massa de potássio e sódio em relação aos precursores utilizados. Adicionou-se água deionizada ao hidróxido e o balão foi fixado ao sistema de roto-evaporador. A solução foi aquecida até 70°C para garantir a solubilidade total. Em seguida desconectou-se o balão e adicionou-se a massa desejada do precursor Ca-Al. O sistema foi mantido a 70°C por 60min. Em seguida, ligou-se o vácuo cuidadosamente até atingir um equilíbrio onde toda a água pudesse ser retirada do balão. Ao final, restou no balão o precursor sólido impregnado com o hidróxido. Este balão foi colocado em uma estufa por 24h a 100°C para secagem da amostra. Em seguida os catalisadores impregnados foram calcinados conforme descrito no item 3.5.

Figura 22 - Roto-evaporador utilizado na impregnação dos precursores.

As massas dos precursores e dos hidróxidos utilizados nas impregnações encontram-se nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9 - Massa de KOH utilizada nas impregnações.

Precursor (g)		Massa de KOH (g)	
		10%K	20%K
2Ca-Al	7,0	1,31	2,96
3Ca-Al	7,0	1,31	2,96

Tabela 10 - Massa de NaOH utilizada nas impregnações.

Precursor (g)		Massa de NaOH (g)	
		10%Na	20%Na
2Ca-Al	7,0	1,35	3,04
3Ca-Al	7,0	1,35	3,04

A figura 23 apresenta as etapas para obtenção dos catalisadores.

Figura 23 - Etapas de preparação dos catalisadores.

4.7. Caracterização dos catalisadores

4.7.1. Volumetria de nitrogênio (Área superficial e Volume de poros)

A textura de um material sólido catalítico é extremamente importante para a atividade e seletividade catalítica em reações heterogêneas. A área superficial determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, bem como a quantidade desses. O formato dos poros e sua dimensão controlam os fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes, dessorção dos produtos formados e governam a seletividade em uma reação catalítica (BOND, 1962).

A adsorção gasosa de N_2 a $-196^\circ C$ é rotineiramente usada na catálise heterogênea, para caracterizar materiais porosos com diâmetros entre 2 a 50 nm, classificados como mesoporos, e com diâmetros inferiores a 2 nm, denominados microporos (FLORY, 1953).

A técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extraem informações como: a área superficial, volume poroso, morfologia e distribuição do tamanho de poros (GREGG; SING, 1982).

Uma das maneiras mais simples de se determinar a área superficial total de sistemas porosos é através do método de adsorção gasosa.

Basicamente, as técnicas de adsorção envolvem a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície analisada. O número de moléculas necessário para formar esta única camada pode ser calculado através do volume de gás (V_m), requerido para recobrir inteiramente a superfície do sólido (LOWELL, 1982). No caso de um sólido de composição e textura definidas, o volume (V) adsorvido a uma temperatura (T) depende somente da pressão de equilíbrio (P), sendo P_0 pressão de saturação do gás, de tal forma que:

$$V = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T \quad (7)$$

Conhecendo-se o volume de nitrogênio para formar a monocamada V_m , a área de proteção da molécula de nitrogênio adsorvido (α), e o volume de um mol de nitrogênio V^* , a área superficial (S_{BET}) do material estudado pode ser determinada pela seguinte equação:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m \alpha N_0}{V^* M} \quad (8)$$

onde N_0 é o número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas mol^{-1}), e M a massa molecular do adsorvente utilizado no ensaio.

Vários modelos foram propostos na literatura para descrever os fenômenos de adsorção, a fim de se determinar o volume de gás adsorvido (V_m) em função da pressão relativa, descrita pela equação (7). O de maior destaque é o tratamento apresentado por Brunauer, Emmett e Teller (BET), para a determinação da área específica de sólidos a partir das isotermas de adsorção.

Segundo o modelo BET, a equação (7) pode ser escrita como:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (9)$$

onde V é o volume de gás adsorvido à pressão P ; P_0 é a pressão de vapor do adsorvato líquido (N_2), em que se determina à isoterma, V_m é o volume de N_2 (CNTP) adsorvido correspondente a uma monocamada e C é uma constante dada por:

$$C = e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} \quad (10)$$

onde E_1 é o calor de adsorção da primeira camada adsorvida, E_2 é o calor de liquefação do gás adsorvente, R a constante universal dos gases e T a temperatura em Kelvin (SANTILLI; PULCINELLI, 1993).

As hipóteses contidas no modelo BET desprezam as heterogeneidades na superfície dos sólidos, importantes para baixos valores de pressão, e as interações entre as moléculas adsorvidas, que modificam as isotermas a altas pressões. Isso torna a equação (7) válida somente para o intervalo de pressões relativas (P/P_0) compreendidas entre 0,05 e 0,35. Nesse domínio de pressão, a variação linear de $P/[V(P_0 - P)]$, em função de (P/P_0) permite determinar os valores V_m e C a partir dos coeficientes angular (b) e linear (a) da reta resultante:

$$V_m = \frac{1}{(a + b)} \quad (11)$$

$$C = \frac{a}{b} + 1 \quad (12)$$

A área específica S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m . Assim sendo, tomando-se o valor de V_m nas condições normais de temperatura (273K) e pressão (760 mmHg) - e considerando-se a adsorção do nitrogênio a - 196 °C, tem-se:

$$S_{\text{BET}} = 4,35.V_m \quad (13)$$

As medidas de diâmetro e de volume de poros, por adsorção de nitrogênio, são realizadas na faixa de pressão relativa correspondente ao ciclo de histerese, que aparece nas curvas de adsorção/dessorção para sólidos porosos, e que corresponde respectivamente à condensação e à evaporação de adsorvato líquido nos poros. O modelo mais aceito, até hoje, para explicar a existência do ciclo de histerese é o de Cohan. Segundo este modelo, a condensação se faz preenchendo os poros radialmente, ou seja: a partir da periferia para o interior do poro, enquanto que a evaporação ocorre longitudinalmente, a partir da abertura do poro. Pela lei de Kelvin, vê-se que a condensação ocorre a uma pressão relativa maior que a evaporação, sendo essa última a que representa o verdadeiro equilíbrio (energia livre mais baixa). A equação básica que governa o fenômeno da condensação capilar é a lei de Kelvin:

$$\text{Ln}\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{(2.f.\gamma.V_L.\cos\theta)}{r.R.T} \quad (14)$$

onde V_L é o volume molar do líquido (gás condensado no capilar), γ a tensão superficial, f é um fator que depende da forma de menisco formado pelo líquido, θ representa o ângulo sólido, r é o raio médio dos poros, R a constante universal do gases e T a temperatura absoluta.

A condensação capilar ocorre após a adsorção de uma camada de gás de espessura t , a qual pode ser determinada pela equação proposta por De Boer (SANTILLI; PULCINELLI, 1993).

$$\log_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{D}{t^n} + E_e^{-Ft} \quad (15)$$

onde os coeficientes D , E , F e n são puramente empíricos, não tendo nenhum significado físico particular.

Assim, pode-se escrever a equação de Kelvin (14) de maneira modificada:

$$r = \frac{t + (2 \cdot f \cdot V_L \cdot \gamma \cdot \cos\theta)}{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (16)$$

A partir dos valores de V e P/P_0 , obtidos experimentalmente, e dos diâmetros de poros correspondentes, calculados pela equação acima (16), pode-se construir as curvas de distribuição de tamanhos de poros. Inúmeros métodos foram propostos, porém o descrito por Barret, Joyer e Halenda (BJH) é o mais geral, pois considera as diferentes formas geométricas de poros, podendo ser aplicado tanto às isotermas de adsorção como às de dessorção (GREGG; SING, 1982).

O método BJH consiste basicamente em dividir a isoterma em k intervalos enumerados, a partir das pressões mais elevadas, no caso da dessorção. Assim, um intervalo k qualquer terá como pressões limites P_{k-1} e P_k e a evaporação de um volume V_k de gás. O valor medido de pressão de k e $k-1$ permite calcular a espessura t da camada adsorvida e o raio médio de poros r em cada um dos intervalos. Com o auxílio destes valores, determina-se a área específica S_k ou de V_k em função de r_k , o que fornece as curvas de distribuição de tamanho de poros.

As medidas de áreas superficiais e volumes de poros das amostras dos óxidos e catalisadores foram realizadas em um equipamento da marca BEL (Figura 24), modelo Belsorp II, empregando-se a técnica de adsorção física de nitrogênio a -196°C . Previamente, as amostras foram tratadas *in situ* sob aquecimento a vácuo na temperatura de 300°C (por 3 horas), com a finalidade de retirar a água e os gases adsorvidos na superfície e nos poros do sólido. Na análise, é adicionada uma quantidade de N_2 gasoso no tubo, onde está contida a amostra resfriada a temperatura do nitrogênio líquido, a pressões

atmosféricas e nas pressões relativas (P/P_0) entre 0,05 e 0,35. Calculou-se a área superficial específica através do gás adsorvido fisicamente pela amostra. Para o cálculo de volumes de poros, aplicou-se o método BJH a partir das isotermas de dessorção.

Figura 24 - Equipamento utilizado para determinar as propriedades texturais dos catalisadores.

4.7.2. Difratometria de raios X (DRX)

A difração de raios X baseia-se na reflexão de ondas eletromagnéticas incidentes por planos sucessivos de átomos em um cristal. Ao incidir um feixe de raios X segundo um ângulo θ (Figura 25), os diferentes planos ou camadas de átomos dos cristais refletem parte da radiação, sendo o ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência. Para que as ondas refletidas pelos diferentes planos cristalinos estejam em fase, isto é, para que seja máxima a intensidade da radiação refletida, é necessário que se verifique uma relação entre o comprimento de onda da radiação, a distância entre os planos dos cristais (distância interplanar) e o ângulo de incidência (lei de Bragg). Assim, para as ondas “refletidas” em um ponto qualquer no cristal e, fazendo com que a separação entre sucessivos planos atômicos seja igual a d , verifica-se que a diferença de caminho entre os dois raios incidentes 1 e 2 será dada por $AB + BC = n\lambda$. Por simetria: $AB = BC$ e $n\lambda = 2 \cdot AB$ resultando $n\lambda = 2d \sin \theta$, sendo d a separação entre os planos consecutivos (espaçamento da rede cristalina). A condição de “reflexão” elaborada por William Lawrence Bragg indica que a diferença de caminhos percorridos é múltiplo inteiro do comprimento de onda.

Figura 25 - Condição de “reflexão” de Bragg.

Na difração de raios X pelo método do pó, a amostra a ser analisada é reduzida a um pó muito fino e colocada num feixe de raios X monocromático. Se a amostra for um composto cristalino, cada partícula de pó é um pequeno cristal ou um conjunto de pequenos cristais orientados randomicamente em relação ao feixe incidente. Deste modo, todo o conjunto de planos cristalográficos será capaz de reflexão, ou em outras palavras: fará o ângulo de Bragg correto para todas as possíveis orientações ao redor do eixo do feixe incidente. A massa de pó é equivalente, então, a um cristal simples rodado, não ao redor de um eixo, mas ao redor de todos os eixos possíveis.

A reflexão cristalográfica de uma massa estacionária de pó tem a forma de um cone de radiação refletida, e um cone separado é formado por cada conjunto de planos cristalográficos igualmente espaçados. A radiação refletida é registrada, e o registro é conhecido como difratograma. Nele, um diagrama intensidade da reflexão versus ângulo de Bragg (2θ), aparecem uma série de picos, que constituem uma característica própria da substância estudada, possibilitando identificá-la.

A análise de difração de raios X pelo método do pó desempenha um papel importante na caracterização dos catalisadores, especialmente na identificação de estruturas e fases cristalinas presentes.

As análises de difração de raios X foram, realizadas empregando-se o método do pó, utilizando-se um equipamento da marca Seisert, modelo Isodebyefley 1001 com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54178\text{\AA}$) e filtro de Ni. O tubo de raios X foi operado a potência de 40kV e 30mA.

Os difratogramas de raios X foram obtidos aplicando-se um passo de $2\theta = 0,05^\circ$ (1 passo por segundo) com 2θ variando de 5 a 80° .

A identificação dos compostos foi realizada por comparação com os padrões de DRX de compostos conhecidos (POWDER DIFFRACTION FILE, 1983).

4.8. Estudo da atividade catalítica na reação de decomposição do isopropanol

Os catalisadores foram avaliados na reação de decomposição do isopropanol, sendo esta muito usada como uma reação modelo na caracterização de sítios ácidos e/ou básicos superficiais dos sólidos e de suas respectivas forças (GERVASINI; FENYVESI; AUROUX, 1997). A reação de decomposição do isopropanol forma produtos de desidrogenação (acetona) e de desidratação (propeno e éter diisopropílico) por sítios de diferentes naturezas e forças. Segundo Gervasini et al., (1997), a decomposição do isopropanol pode ocorrer por três diferentes mecanismos de eliminação, E_1 , E_2 e E_{1B} (Figura 26).

A formação de propeno pelo mecanismo E_1 ocorre sobre sítios ácidos fortes de Lewis ou Brønsted. Dependendo das propriedades ácidas e/ou básicas do catalisador, a desidratação do isopropanol pode acontecer via mecanismos E_{1B} ou E_2 . Pelo mecanismo E_{1B} pode formar propeno e acetona.

A formação do propeno pelo mecanismo E_{1B} requer sítios ácidos e básicos de forças desbalanceadas, isto é: sítios ácidos de Lewis fracos e bases de Brønsted fortes, e a formação de acetona ocorre sobre sítios básicos fortes. Pelo mecanismo E_2 , ocorre a formação de propileno e éter diisopropílico sobre sítios ácido de Lewis, e sítios básicos de forças médias ou fortes.

Figura 26 - Produtos da reação catalítica de decomposição do isopropanol.

A atividade catalítica dos catalisadores na reação de decomposição do isopropanol foi analisada através de um sistema de equipamento mostrado na Figura 27. Este sistema consta de uma bomba de alimentação dos reagentes, um reator catalítico de leito fixo e de um cromatógrafo gasoso em linha para análise dos produtos de reação.

Figura 27 - Esquema do equipamento de reação catalítica utilizado na reação de decomposição do isopropanol.

4.8.1. Alimentação dos reagentes

O sistema reacional trabalha com uma pressão próxima da atmosférica e consta de uma alimentação de gases controlada por reguladores de fluxo mássico MKS, modelo 247C, para hélio, oxigênio e nitrogênio, que estão conectados por meio de válvulas e pelos seus respectivos cilindros de gases. O isopropanol foi injetado na tubulação de alimentação de gases afluentes do reator com auxílio de uma bomba da marca Thermo Separation Products, modelo Spetra P100, na vazão de $0,05 \text{ mLmin}^{-1}$ e diluído em gás He na vazão de 40 mLmin^{-1} . O sistema possui duas válvulas de três vias, que possibilita realizar um *bypass* pelo reator catalítico, tornando possível o ajuste da vazão do gás He junto ao isopropanol, sem o contato com o catalisador no reator. Um manômetro de mercúrio, conectado na entrada do reator, mede a pressão manométrica no leito do catalisador. A

tubulação do sistema catalítico é revestida por uma resistência elétrica para manter o reagente e os produtos condensáveis na fase vapor.

4.8.2. *Reator catalítico*

Os ensaios catalíticos foram realizados em um microreator de leito fixo, que consta de um tubo de vidro borosilicato de 10 mm de diâmetro interno até o leito catalítico, com um estreitamento no centro sobre o qual se deposita uma camada de lã de vidro, suportando o catalisador. A partir do leito, o reator apresenta um capilar com diâmetro interno de 2 mm. Este estreitamento no reator foi realizado para diminuir o volume morto depois do leito catalítico, evitando decomposição dos produtos da reação na saída da zona de reação. A eliminação do volume morto (isopropanol + He), antes do leito catalítico, tem por objetivo evitar reações em fase gasosa, assegurando que a reatividade seja proporcionada somente pelo catalisador. Para isto, introduz-se uma bainha de vidro borosilicato de 6 mm, que contenha um termopar tipo K conectado a um regulador Gefran 330 para ajustar a temperatura do forno, como se observa na Figura 13. Todas as canalizações que conduzem ao cromatógrafo foram construídas em tubos inox 1/8" e envoltas em uma resistência elétrica isolada, evitando a condensação dos reagentes e produtos da reação com baixa pressão de vapor.

4.8.3. *Sistema de injeção e análises*

Os produtos foram analisados em um cromatógrafo a gás (conectado em linha) marca Varian, modelo 3350, acoplado a um computador com um programa "work station" para o processamento dos dados cromatográficos. O cromatógrafo está equipado com detector de condutividade térmica (DCT). Os efluentes do reator passam por uma válvula automática de seis vias a qual permite sua injeção à coluna do cromatógrafo. Para a separação dos componentes contidos no efluente do reator foi utilizada uma coluna cromatográfica de aço inoxidável, com 4,5 m de comprimento, 3,2 mm de diâmetro externo e 2 mm de diâmetro interno, tendo como fase estacionária Carbowax 20M com 20% de Cromosorb-W depositado (80/100 mesh). As condições de análise do cromatógrafo foram:

- Temperatura da coluna: $T_i = 50^{\circ}\text{C}$ à $T_f = 150^{\circ}\text{C}$;
- Temperatura do detector de condutividade térmica: 150°C ;

- Temperatura do injetor: 150°C;
- Volume da válvula de amostragem: 0,25mL;
- Vazão do gás de arraste (He): 40mL⁻¹.

4.8.4. Metodologia

Para a reação de decomposição do isopropanol foi utilizado o seguinte procedimento:

- 1) Pesagem de 150 mg da amostra do catalisador, previamente seco e armazenado em dessacador;
- 2) Introdução da amostra no microreator, sobre a camada de lã de vidro;
- 3) Após instalar o reator no forno, foi realizada a tomada de pressão no sistema para se verificar a ocorrência de vazamentos entre as conexões que unem o reator com as linhas de gases de tubo inox;
- 4) Aquecimento do microreator até 450°C por 3 horas, sob fluxo de oxigênio.
- 5) Passagem da mistura He (40 mL.min⁻¹) e isopropanol (0,05mL.min⁻¹) pelo *bypass*, até atingir o regime estacionário;
- 6) Início da primeira injeção dos produtos da reação através do microreator, na temperatura de 170°C, na qual, a princípio, a conversão é zero;
- 7) Análises subseqüentes espaçadas no intervalo de 20 min, sendo que cada uma delas tem um aumento de 10°C na temperatura do leito catalítico;
- 8) Fim do teste catalítico ao se atingir a temperatura de 310°C;
- 9) Os testes foram realizados em duplicata.

4.8.5. Cálculos da atividade catalítica

Conversão do isopropanol (X_{isop})

$$X_{isop.}(\%) = \left(1 - \frac{\text{moles de isopropanol na saída}}{\text{moles de isopropanol na entrada}} \right) \times 100 \quad (17)$$

Atividade do catalisador (r_j)

$$r_j = \frac{F_{isop.}(\text{entrada}) \cdot X_{isop.}}{M \cdot 100} \quad (\text{mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}) \quad (18)$$

onde: r_j = atividade do catalisador no tempo j

$F_{\text{Isop.}}$ (fluxo de isopropanol na entrada do reator) = 0,00065652 mol min⁻¹

M = massa do catalisador (g)

Velocidade de formação dos produtos (VFP_i)

$$\text{VFP}_i = \left(\frac{S_i \cdot r_j}{100} \right) \quad (\text{mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}) \quad (19)$$

$$\text{onde: } S_i (\%) = \left(\frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \right) 100 \quad (20)$$

onde: S_i = seletividade ao produto i

n_i = número de moles do produto i no efluente do reator

$\sum_{i=1}^n n_i$ = somatória de moles de todos os produtos i formados no efluente do reator.

Rendimentos dos produtos (R_i)

$$R_i (\%) = X_{\text{iso}} (\%) \times S_i (\%) \quad (21)$$

onde: R_i = rendimento dos produtos i

X_{iso} = conversão do isopropanol

S_i = seletividade ao produto i

4.9. Reação de transesterificação

As reações foram conduzidas em um reator esférico (500 mL) dotado de agitação mecânica, manta de aquecimento e termômetro. Os catalisadores foram previamente ativados em mufla a 200 °C por 24h. A quantidade de catalisador utilizado em cada experimento foi de 10% em relação à massa de óleo de soja. Os ensaios foram efetuados

em condições fixas de temperatura (78,5°C para etanol e 68,5°C para metanol) e razão molar de 1 de material graxo para 30 de álcool. Na Figura 28 encontram-se os equipamentos empregados na transesterificação; nas Tabelas 11 e 12 as massas dos catalisadores e o volume de álcool utilizado nas reações com etanol e metanol, respectivamente.

Figura 28 - Equipamentos utilizados na reação de transesterificação.

Tabela 11 - Composição dos materiais utilizados na produção de biodiesel com etanol.

Catalisador	Produção biodiesel etanol		
	Óleo (g)	Catalisador (g)	Etanol (mL)
2Ca-Al	29,56	3,20	300
10K/2Ca-Al	32,57	3,00	300
20K/2Ca-Al	29,17	3,11	300
10Na/2Ca-Al	30,12	3,05	300
20Na/2Ca-Al	31,34	3,04	300
3Ca-Al	31,29	3,02	300
10K/3Ca-Al	31,74	3,19	300
20K/3Ca-Al	29,71	3,00	300
10Na/3Ca-Al	29,26	3,15	300
20Na/3Ca-Al	31,07	3,05	300

Tabela 12 - Composição dos materiais utilizados na produção de biodiesel com metanol.

Catalisador	Produção biodiesel metanol		
	Óleo (g)	Catalisador (g)	Metanol (mL)
2Ca-Al	29,00	3,13	300
10K/2Ca-Al	27,01	2,75	300
20K/2Ca-Al	31,03	3,56	300
10Na/2Ca-Al	31,10	3,00	300
20Na/2Ca-Al	29,02	2,98	300
3Ca-Al	32,71	3,34	300
10K/3Ca-Al	29,87	3,15	300
20K/3Ca-Al	31,83	3,26	300
10Na/3Ca-Al	28,98	2,92	300
20Na/3Ca-Al	32,61	3,21	300

Ao término das reações, o meio reacional foi submetido a um resfriamento natural por aproximadamente uma hora. A separação do catalisador do meio foi efetuada por filtração a vácuo. A operação de lavagem para a separação dos ésteres etílicos e metílicos foi cuidadosamente realizada com água destilada. No funil de decantação, contendo o filtrado, adicionaram-se 4% em massa de água destilada em relação à massa de excesso de álcool e o sistema foi homogeneizado. Após a separação, a fase inferior (contendo o azeótropo da mistura álcool-água e glicerol) foi drenada e a superior, submetida a mais duas lavagens com água. Em seguida, a amostra foi centrifugada e traços de etanol ou metanol foram retirados por destilação à pressão reduzida no roto-evaporador. O biodiesel foi, finalmente, seco com sulfato de sódio anidro e armazenado a 4°C para análises posteriores.

4.10. Caracterização e quantificação do biodiesel

4.10.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons (RMN ¹H)

As amostras foram analisadas em um espectrômetro VARIAN modelo MERCURY operando a 300MHz na região de 4,4 - 4,0 ppm, localizado no Laboratório de Espectrometria de Compostos Orgânicos do Departamento de Engenharia Química (LOQ) da Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo (EEL/USP). As alíquotas de produtos da reação foram diluídas em clorofórmio deuterado (CDCl₃, Aldrich), antes do registro dos espectros. Os sinais de absorção do clorofórmio foram usados como padrões de referência interna para escala. Os valores de deslocamentos químicos são referidos em unidades (ppm), as constantes de acoplamento (j) em Hertz (hz).

4.10.2. Índice de acidez

O índice de acidez ou teor de ácidos graxos livres das amostras foi determinado de acordo com as Normas do Instituto Adolfo Lutz (1985). Para esta determinação, em um erlenmeyer, pesou-se cerca de 2,0 g da amostra. Adicionou-se, então, 25 mL de uma mistura de éter etílico e álcool etílico (95%) preparada na proporção 2:1 em volume. Em seguida, titulou-se com solução de hidróxido de potássio (KOH) de concentração 0,01 mol/L, previamente padronizada, utilizando-se fenolftaleína como indicador. Para determinação do índice de acidez, o resultado foi calculado através da relação entre massa em miligramas de hidróxido de potássio por grama de amostra analisada (Equação 22).

$$\text{Índice de Acidez (Mg KOH/g)} = \frac{(V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}) \cdot MM_{\text{base}} \cdot C_{\text{base}}}{m_{\text{amostra}}} \quad (22)$$

onde: V_a = volume de solução de KOH gasto na titulação da amostra (mL)

V_b = volume de solução de KOH gasto na titulação do branco (mL)

MM_{KOH} = massa molar do KOH (56,1g/mol)

C_{KOH} = concentração molar da solução de KOH (mol/L)

m_{amostra} = massa de amostra (g).

4.10.3. Viscosidade

A viscosidade mede a resistência oferecida por um líquido ao escoamento. O conhecimento e o controle da viscosidade permitem avaliar a atomização do combustível e sua qualidade em termos de lubrificação. Combustíveis muito viscosos levam os motores a trabalhos exaustivos que geralmente promovem combustão incompleta e conseqüentemente emissão de poluentes, material particulado e fumaça (RODRIGUES, 2007). O valor da viscosidade absoluta em função da taxa de deformação foi medido no viscosímetro Brookfield Modelo LVDVII+ (cone CP 42) na temperatura de 40°C.

Os dados obtidos (viscosidade, taxa de deformação e tensão de cisalhamento) foram ajustados de acordo com a lei de potência (Equação 23), conforme descrito por Freitas et al. (1998) para verificação de possíveis desvios do comportamento Newtoniano. Para fluidos Newtonianos, a viscosidade foi determinada com base na inclinação da curva de tensão em função da taxa de deformação.

$$\tau = K \cdot \gamma^n \quad (23)$$

Onde: τ = tensão de cisalhamento

γ = taxa de deformação aplicada

n = índice de comportamento do fluido

K = índice de consistência

4.10.4. Densidade

A densidade é calculada através da massa pelo volume de uma substância em uma dada temperatura. O conhecimento da densidade de um combustível é de grande importância para avaliar o funcionamento das bombas injetoras nos motores. Estas bombas injetoras dosam o volume de combustível injetado. A variação nesta dosagem pode provocar variações na relação de massas ar/combustível aumentando os teores de gases poluentes devido à ocorrência de combustões incompletas (RODRIGUES, 2007). Este ensaio foi realizado em um densímetro digital na temperatura de 5°C.

4.10.5. Metodologias utilizadas na quantificação das conversões em ésteres etílicos e metílicos

Gelbart et al. (1995) relataram pela primeira vez a utilização de RMN ^1H como ferramenta analítica para a quantificação de reações de metanólise de óleos vegetais. O método proposto utiliza uma relação entre a área dos sinais referentes aos hidrogênios do grupo metilênico α -carbonílico ($--\text{OCOCH}_2--$) e a área dos hidrogênios metoxílicos ($\text{CH}_3\text{OCO--}$), conforme Figura 29. Assim, conversão da metanólise de óleos vegetais é obtida de acordo com a Equação 24.

$$Cm (\%) = 100 \times [(2 \times A_1) / (3 \times A_2)] \quad (24)$$

Onde: A_1 = Área dos hidrogênios metoxílicos

A_2 = Área dos hidrogênios do metileno α -carbonílicos

$Cm (\%)$ = conversão em ésteres metílicos

Figura 29 - Picos relativos aos hidrogênios utilizados na quantificação da transesterificação com metanol.

Os coeficientes utilizados na Equação 24 são referentes à quantidade de átomos de hidrogênio em análise presentes nas moléculas dos ésteres metílicos, ou seja: há dois hidrogênios α -carbonílicos e três hidrogênios metoxílicos. A relação é estabelecida de maneira que a área do sinal A_2 multiplicado por 3 seja igual à área do sinal A_1 multiplicada por 2.

No caso da etanólise, o sinal utilizado é relativo aos hidrogênios do CH_2 do grupo etóxido, conforme indicado na Figura 30 e a quantificação foi realizada segundo a Equação 25.

$$C_e (\%) = 100 \times (A_3 / A_2) \quad (25)$$

Onde: A_3 = Área dos hidrogênios CH_2 etoxílicos

A_2 = Área dos hidrogênios do metileno α -carbonílicos

$C_e (\%)$ = Conversão em ésteres etílicos

Figura 30 - Picos relativos aos hidrogênios utilizados na quantificação da transesterificação com etanol.

Como o número de hidrogênios presentes nas regiões em análise dos ésteres etílicos é igual, isto é: dois átomos de hidrogênio α -carbonílicos e dois átomos de hidrogênio do CH_2 do grupo etóxico, a relação estabelecida entre a área do sinal A_2 e a área do sinal A_3 é direta.

Gelbard et al. (1995), sugeriram que a cinética da reação de transesterificação de óleos vegetais com alcoóis primários de cadeia curta poderia ser monitorada por esta metodologia com um erro de 2%.

Entretanto, os métodos que utilizam equações que envolvem o número de hidrogênio na quantificação mostram-se inadequados para o monitoramento das conversões em função do tempo e reações com baixos rendimentos. De acordo com Garcia (2006), para monitorar as conversões da reação de transesterificação etílica, deve-se basicamente identificar as os sinais presentes na região de 4,05-4,35 ppm através de RMN ^1H .

Figura 31. Região entre 4,35 a 4,05 ppm dos espectros simulados de RMN ^1H dos TG, DG, MG e ésteres etílicos.

Pode-se observar pela Figura 31 que no quarteto gerado pelos prótons do CH₂ etoxílico, o desdobramento em menor deslocamento químico (4,09 ppm), é o único pico de ressonância que não apresenta sobreposição com nenhum outro sinal mono, di ou triglicérido. De acordo com o fenômeno denominado desdobramento *spin-spin*, os picos de ressonância sofrem desdobramentos que podem ser explicados empiricamente pela *regra do n+1*. Segundo esta regra, cada tipo de próton “percebe” o número de prótons equivalentes (n) do átomo de carbono vizinho ao átomo de carbono ao qual um dado próton está ligado. Assim, seu pico de ressonância se desdobra em (n+1) componentes. Esses desdobramentos obedecem ao triângulo de Pascal, conforme Figura 32.

Figura 32. Desdobramentos dos picos de ressonância segundo a *regra do n+1*.

O pico de ressonância dos átomos de hidrogênio etoxílicos dos ésteres etílicos é desdobrado em um quarteto, cuja área total é a somatória dos componentes externos do quarteto, que possuem uma área igual a 1/8 da área total, mais os componentes internos, que têm áreas iguais a 3/8 da área total do quarteto, conforme a Figura 33.

Figura 33. Área dos desdobramentos do quarteto gerado pelos átomos de hidrogênio metilênicos do grupo etoxílico dos ésteres etílicos.

A metodologia proposta por Garcia (2006) resume-se, portanto, na seguinte equação:

$$EE(\%) = [(A_{c4} \times 8) / (A_{dd+ee})] \times 100 \quad (26)$$

Onde:

A_{c4} = Área do componente c_4

A_{dd+ee} = Área de todos os sinais entre 4,35 e 4,09 ppm

EE(%) = Porcentagem dos ésteres etílicos nos óleos vegetais

Na quantificação da metanólise de óleos vegetais o raciocínio seguido é semelhante ao descrito acima, onde se têm a seguinte equação:

$$EM(\%) = [(A_s) / A_{dd+em}] / 100 \quad (27)$$

Onde:

A_s = Área do singlete ($\text{CH}_3\text{OCO}-$)

A_{dd+em} = Área de todos os sinais entre 4,35 e 4,09 ppm mais a área A_s

EM(%) = Porcentagem dos ésteres metílicos nos óleos vegetais

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos catalisadores

5.1.1. Volumetria de nitrogênio

Na Tabela 13 encontram-se os resultados de área superficial específica e volume de poros medidos pelo método BET para os óxidos mistos 2Ca-Al, 3Ca-Al e para as séries de catalisadores $xK/yCa-Al$ e $xNa/yCa-Al$ calcinados a 450°C.

Tabela 43 - Valores de área superficial específica (S_{BET}) e volume específico de poros (V_p) dos catalisadores.

Catalisador	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)
2Ca-Al	6,6	0,07
10K/2Ca-Al	2,4	0,03
20K/2Ca-Al	1,7	0,01
10Na/2Ca-Al	2,1	0,03
20Na/2Ca-Al	2,1	0,03
3Ca-Al	13,7	0,11
10K/3Ca-Al	1,9	0,02
20K/3Ca-Al	1,7	0,01
10Na/3Ca-Al	5,6	0,03
20Na/3Ca-Al	1,7	0,01

A partir dos óxidos 2Ca-Al e 3Ca-Al, que apresentaram os maiores valores de área específica iguais a 6,6 e 13,7 m²/g respectivamente, foram obtidos os catalisadores impregnados $xK/yCa-Al$ e $xNa/yCa-Al$ com áreas específicas menores. Os precursores impregnados com hidróxido de potássio apresentaram uma área específica máxima de 2,4 m²/g na concentração de 10% p/p em 2Ca-Al e um valor mínimo de 1,7 m²/g na concentração de 20% p/p para ambos precursores. Os catalisadores com sódio em sua composição apresentaram um valor máximo de 5,6 m²/g na concentração de 10% p/p de sódio e um valor mínimo 1,7 m²/g na concentração de 20% p/p, ambos para o precursor 3Ca-Al. Invariavelmente, ocorre a redução dos valores de área e volume de poros para os catalisadores impregnados, porém, a preparação do material pode promover diferentes formas de aglomeração dos hidróxidos de sódio e potássio na estrutura do precursor. Com isto, compostos com diferentes concentrações em massa de sódio e potássio, como no caso dos catalisadores 10Na/2Ca-Al e 20Na/2Ca-Al, podem apresentar os mesmos valores de área específica e volume de poros.

Yu et al. (2011) prepararam compostos do tipo Ca-Al-HDL pelo método de co-precipitação, utilizando razão molar (Ca/Al) igual a 7. Os resultados de área específica e

volume de poros obtidos foram $10,2 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,011 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente, para uma temperatura de precipitação de 30°C e tratamento térmico de 200°C . Para temperatura de precipitação igual a 80°C os resultados de área específica e volume de poros obtidos foram $5,7 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,007 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Os resultados obtidos mostram-se próximos aos supracitados, considerando-se as diferenças no método de preparação dos materiais. No presente trabalho, utilizou-se temperatura de precipitação igual a 55°C , tratamento hidrotérmico de 450°C e razão molar (Ca/Al) iguais a 2 e 3. Os valores de área específica das hidrotalcitas determinados pelo método BET costumam variar entre 20 e $85 \text{ m}^2/\text{g}$. Compostos do tipo Mg-Al-HDL contendo ânions como carbonatos, cloretos e nitratos, apresentam área superficial quase sempre inferior a $100 \text{ m}^2/\text{g}$ (FORANO et al., 2006). De acordo com os resultados obtidos e os citados na literatura, evidencia-se a tendência dos materiais Ca-Al-HDL de possuir baixa área superficial, quando comparados com as hidrotalcitas convencionais.

O aumento da razão molar (Ca/Al) de 2 para 3 provoca um acréscimo nos valores de área e volume, pelo fato da ampliação do tamanho iônico do composto com a inclusão de mais cátions Ca^{2+} na estrutura. A tendência de redução dos valores de área dos compostos impregnados ocorre devido à introdução dos cátions Na^+ e K^+ nos poros dos suportes 2Ca-Al e 3Ca-Al, promovendo uma diminuição nos valores dos mesmos.

A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é função que relaciona, a temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa. Em contrapartida, a dessorção denota o processo inverso: o decréscimo da quantidade de substância adsorvida (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987; SING, 1982). A Figura 34 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à -196°C dos precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al calcinados a 450°C . Para as amostras dos precursores calcinados foram observadas isotermas de adsorção do tipo II e III, onde a quantidade adsorvida tende a ∞ quando $P/P_0 \rightarrow 1$, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, e ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Figura 34 - Isotermas de adsorção dos precursores calcinados a 450°C.

A Figura 35 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à -196°C da série $xK/yCa-Al$ calcinados a 450°C. Os catalisadores impregnados com potássio também apresentaram isotermas do tipo II e III. Para essas amostras foi observada a formação de histerese do tipo H3, que está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda – sendo esta mais acentuada nos catalisadores 20K/2Ca-Al, 10K/3Ca-Al e 20K/3Ca-Al. O fenômeno de histerese nas isotermas de adsorção física está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987; SING, 1982).

Figura 35 - Isotermas de adsorção da série $x\text{K}/y\text{Ca-Al}$ calcinada a 450°C .

A Figura 36 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à -196°C da série $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$ calcinados a 450°C . Os catalisadores da série $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$ apresentaram isotermas do tipo II e III e histerese característica do tipo H3, sendo esta mais acentuada na amostra 10Na/3Ca-Al.

Figura 36 - Isotermas de adsorção da série $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$ calcinada a 450°C .

A Figura 37 apresenta os gráficos de distribuição de tamanho de poros para os precursores calcinados a 450°C . Os resultados mostram uma maior formação de poros na faixa de 2 e 50 nm, classificando-os como mesoporos. Em menor quantidade ocorre a formação de poros maiores que 50 nm, o que caracteriza o aparecimento de macroporos (SING, 1982).

Figura 37 - Distribuição de tamanho de poros dos precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al.

A Figura 38 apresenta os gráficos de distribuição de tamanho de poros para a série $xK/yCa-Al$. Os catalisadores 20K/2Ca-Al e 10K/3Ca-Al apresentam formação de estrutura mesoporosa, com maior distribuição de poros entre 1 e 10 nm. O catalisador 20K/3Ca-Al apresenta estrutura mesoporosa distribuída entre 1 e 22 nm. O catalisador 10K/2Ca-Al possui tanto estrutura mesoporosa quanto macroporosa, isto é: sua distribuição de tamanhos poros apresenta elevada formação de poros entre 1 e 100 nm.

Figura 38 - Distribuição de tamanho de poros da série $xK/yCa-Al$.

A Figura 39 apresenta os gráficos de distribuição de tamanho de poros para a série $xNa/yCa-Al$. Os catalisadores 10Na/3Ca-Al e 20Na/3Ca-Al apresentam estruturas mesoporosas, com maior distribuição de poros entre 1 e 10 nm, e maior distribuição de mesoporos entre 1 e 20 nm para o catalisador 20Na/2Ca-Al. A distribuição de tamanho de poros para o catalisador 10Na/2Ca-Al foi de 1-34 nm, caracterizando a estrutura de mesoporos, porém, quantidades significativas de estrutura macroporosa também podem ser observadas entre 54 e 98 nm.

Figura 39 - Distribuição de tamanho de poros da série $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$.

O aparecimento de estrutura características de formação de macroporos nos catalisadores, em maior ou menor quantidade, definiu o tipo de isoterma nos compostos. Invariavelmente, todos os catalisadores apresentaram isotermas de adsorção/dessorção do tipo III, que caracteriza sólidos macroporosos ou não porosos.

5.1.2. Difractometria de raios X (DRX)

A Figura 40 apresenta os difratogramas de raios X dos precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al não calcinados e calcinados a 450°C. Para amostras não calcinadas, a estrutura lamelar dos compostos do tipo hidrotalcita é evidenciada pelas intensidades das reflexões para valores de 2θ menores que 30°, as quais são mais fortes, agudas e simétricas, se comparadas às reflexões assimétricas em ângulos 2θ maiores que 30°. Esta estrutura típica da hidrotalcita foi destruída, tanto nas amostras calcinadas quanto as não calcinadas. Analisando-se os difratogramas, verifica-se o desaparecimento da reflexão forte e aguda a baixos valores de 2θ , característico dos hidróxidos duplos lamelares. As altas temperaturas de secagem e

calcinação provocam a evolução de dióxido de carbono e água. Este fenômeno é responsável pela destruição da estrutura do sólido e, conseqüentemente, perda do arranjo lamelar (ALVES, 2009). A evidência deste colapso está no surgimento de reflexões referentes à formação de cristais CaCO_3 (calcita), em conseqüência da aglomeração de cátions Ca^{2+} , que formaram picos intensos em 2θ iguais a 29° (100%), 47° (20%) e 48° (19%), caracterizando um material de alta cristalinidade - em menor quantidade podem coexistir os compostos Ca(OH)_2 , CaO e $\text{Ca}_x\text{-Al}_y$. A incorporação de íons Ca^{2+} , Al^{3+} e CO_3^{2-} ocorre sob condições alcalinas e a intercalação entre CaO , Al_2O_3 e calcita é conseqüência da temperatura de calcinação (YU et al., 2011). Outra razão pela qual os picos referentes ao CaO , Ca(OH)_2 e Al^{3+} não aparecem nos difratogramas de raios X está relacionado a temperatura calcinação. Durante o processo de coprecipitação pequenas quantidades de Ca-Al-HDL são formadas e sua elevada área promove uma rápida interação em sua superfície. Desta forma o CaO presente reage com a água e o CO_2 presentes quando o catalisador entra em contato com o ar, formando, assim, o CaCO_3 (GAO et al., 2010). A ausência desses picos nos difratogramas indica que os compostos CaO , Ca(OH)_2 e $\text{Ca}_x\text{-Al}_y$ podem estar presentes em um estado amorfo, ou altamente disperso sobre o suporte, mas não se descarta a possibilidade de haver cristalitos com dimensões inferiores a 4 nm^2 , pois este é o limite inferior de detecção de estruturas cristalinas pela técnica de DRX (BALLERINI, 2008).

Figura 40 - Difratogramas de raios X dos precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al. Pico referente ao (■) CaCO_3 .

A Figura 41 representa os difratogramas de raios X da série $x\text{K}/y\text{Ca-Al}$ calcinada a 450°C . Analisando-se os difratogramas, pode-se observar que a impregnação com KOH, na estrutura dos precursores, 2Ca-Al e 3Ca-Al aumentou a intensidade dos picos referentes à calcita, resultado da formação dos compostos $\text{K-Ca}(\text{CO}_3)$. Observa-se também o surgimento dos primeiros de K_2O em 2θ iguais a 28° , 30° , 31° , 33° , 52° , 54° .

Figura 41 - Difratoigramas de raios X da série $xK/yCa-Al$. Picos referente às fases (●) $K-Ca(CO_3)$ e (▼) K_2O .

A figura 42 representa os difratogramas de raios X da série $xNa/yCa-Al$ calcinada a $450^\circ C$. Analisando-se os difratogramas pode-se observar que a impregnação com $NaOH$ na estrutura dos precursores $2Ca-Al$ e $3Ca-Al$ aumentou a intensidade dos picos referentes à calcita, resultado da formação dos compostos $Na-Ca(CO_3)$. Observa-se também o surgimento dos primeiros picos referentes à fase amorfa Na_2O em 2θ iguais a $14^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 31^\circ, 33^\circ, 36^\circ, 40^\circ, 47^\circ, 53^\circ$ e 55° . Alguns picos característicos do Na_2CO_3 também são observados nas posições 2θ iguais a $18^\circ, 20^\circ, 27^\circ, 34^\circ$ e 41° . Outros picos menos intensos também estão presentes e são atribuídos a compostos formados em razão das prováveis reações ocorridas entre os catalisadores e a atmosfera.

Figura 42 - Difratogramas de raios X da série $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$. Picos referente às fases (●) $\text{Na-Ca}(\text{CO}_3)$, (▼) Na_2O e (■) Na_2CO_3 .

5.1.3. Reação de decomposição do isopropanol

Primeiramente, foi realizado o teste em branco passando o reagente pelo reator sem a presença do catalisador. A finalidade deste teste foi verificar a influência da reação homogênea em função da temperatura de reação, durante as medidas de atividade catalítica. Neste caso observou-se a formação de propeno na temperatura de 333°C, demonstrando que a atividade catalítica não é influenciada até esta temperatura.

A Figura 43 apresenta os valores de atividade catalítica e velocidade de formação dos produtos versus a temperatura de reação na decomposição do isopropanol para os óxidos 2Ca-Al e 3Ca-Al, de acordo com a temperatura. A atividade catalítica foi avaliada, tomando-se como base a velocidade de formação dos produtos ($\text{mol}/\text{min}.\text{m}^2$). Observa-se que a reação teve início a aproximadamente 250°C, com a formação de propeno para ambos precursores. Com o decorrer da reação, dá-se a formação de éter diisopropílico a partir da temperatura de 278°C. A atividade máxima do isopropanol foi de

$3,02 \times 10^4 \text{ mol/min.m}^2$ a 307°C e $1 \times 10^4 \text{ mol/min.m}^2$, para os compostos 2Ca-Al e 3Ca-Al, respectivamente. Ambos precursores apresentaram 100% de seletividade para formação de propeno até a temperatura de 269°C . A velocidade de formação máxima de propeno e éter diisopropílico, sobre 2Ca-Al, foi de 1,9 e $1,06 \times 10^4 \text{ mol/min.m}^2$, respectivamente. Para o precursor 3Ca-Al, a velocidade de formação máxima de propeno e éter diisopropílico foi de 0,7 e $0,33 \times 10^4 \text{ mol/min.m}^2$.

Figura 43 - Atividade catalítica dos precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al em função da temperatura.

A Figura 44 apresenta os valores de atividade catalítica e velocidade de formação dos produtos versus a temperatura de reação na decomposição do isopropanol para a série $x\text{K/yCa-Al}$, de acordo com a temperatura. Para a série de catalisadores impregnados com potássio, a reação teve início a partir da temperatura de 250°C , com início de formação de propeno. A formação de éter diisopropílico tem início a partir de 290°C , 269°C , 290°C e 280°C para os catalisadores 10K/2Ca-Al, 20K/2Ca-Al, 10K/3Ca-Al e 20K/3Ca-Al, respectivamente. O composto 10K/2Ca-Al apresentou atividade máxima de isopropanol de $9,39 \times 10^4 \text{ mol/min.m}^2$ e máxima velocidade de formação de propeno e isopropanol de 6,4 e $2,9 \times 10^4 \text{ mol/min.m}^2$. Para o catalisador 20K/2Ca-Al, a atividade máxima de isopropanol foi de $9,9 \times 10^4 \text{ mol/min.m}^2$ e máxima velocidade de formação de propeno e isopropanol de 6,9 e $3,06 \times 10^4 \text{ mol/min.m}^2$. O catalisador 10K/3Ca-Al apresentou atividade máxima de isopropanol de $9,09 \times 10^4 \text{ mol/min.m}^2$ e máxima velocidade de formação de propeno e isopropanol de 6,48 e $3,68 \times 10^4 \text{ mol/min.m}^2$. Para o catalisador, 20K/3Ca-Al ocorre uma

redução dos valores de atividade e velocidade de formação máximas dos produtos, sendo estas iguais a 5,78, 3,98 e $1,75 \times 10^4 \text{ mol/min.m}^2$, respectivamente. Em todos os catalisadores da série $x\text{K/yCa-Al}$ ocorreu um aumento nos valores de atividade e velocidade de formação dos produtos, quando comparados com os precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al , este fato pode estar relacionado a uma maior densidade de elétrons superficiais, gerados pela incorporação dos metais alcalinos nos precursores. Entretanto, o início da reação em 250°C permaneceu constante assim como os produtos formados: propeno e éter.

Figura 44 - Atividade catalítica da série $x\text{K/yCa-Al}$ em função da temperatura.

A Figura 45 apresenta os valores de atividade catalítica e velocidade de formação dos produtos versus a temperatura de reação na decomposição do isopropanol para a série $x\text{Na/yCa-Al}$, de acordo com a temperatura. Para todos os compostos a reação teve início a partir da temperatura de 250°C com a formação de propeno. A formação de éter teve início a partir de 269°C , 308°C , 290°C e 283°C , para os catalisadores $10\text{Na}/2\text{Ca-Al}$, $20\text{Na}/2\text{Ca-Al}$, $10\text{Na}/3\text{Ca-Al}$ e $20\text{Na}/3\text{Ca-Al}$, respectivamente. O catalisador $10\text{Na}/2\text{Ca-Al}$ apresentou

atividade máxima de isopropanol de $8,28 \times 10^4 \text{ mol/min.m}^2$ e a máxima velocidade de formação de propeno e isopropanol foi de $5,67$ e $2,53 \times 10^4/\text{mol.m}^2$, respectivamente. O composto $20\text{Na}/2\text{Ca-Al}$ mostrou atividade máxima $5,6 \times 10^4/\text{mol.m}^2$ e velocidade de formação de propeno e isopropanol iguais a $3,53$ e $2,01 \times 10^4/\text{mol.m}^2$, respectivamente. Para o catalisador $10\text{Na}/3\text{Ca-Al}$, os valores máximos de atividade de isopropanol, velocidade de formação de propeno e éter isopropílico foram, respectivamente, $2,78$, $1,87$ e $0,83 \times 10^4/\text{mol.m}^2$. Já, para o catalisador $20\text{Na}/3\text{Ca-Al}$ os resultados foram $6,59$, $4,50$ e $2,08 \times 10^4/\text{mol.m}^2$, respectivamente. A série $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$ apresentou valores intermediários de atividade e velocidade de formação de produtos, quando comparados aos precursores e a série $x\text{K}/y\text{Ca-Al}$.

Figura 45 - Atividade catalítica da série $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$ em função da temperatura.

Na Tabela 14 são apresentados os resultados de conversão do reagente isopropanol, seletividade e rendimentos dos produtos nas temperaturas de 250, 280 e 300°C, para os catalisadores $y\text{Ca-Al}$, $x\text{K}/y\text{Ca-Al}$ e $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$. De acordo com a tabela, todos os

catalisadores mostram 100% de seletividade para a formação de propeno, a partir da temperatura de 250°C. A impregnação com KOH e NaOH não influenciou no início da formação dos produtos. Alguns catalisadores mostraram um atraso na produção de éter, ocorrendo a partir da temperatura de 280°C, sendo estes: 20K/2Ca-Al, 20Na/2Ca-Al, 10K/3Ca-Al, 10Na/3Ca-Al e 20Na/3Ca-Al. Dentre estes, o catalisador 20Na/2Ca-Al só apresentou formação de éter isopropílico ao final da reação, isto é, acima de 300°C. Pode-se observar, desta forma, que a formação de éter isopropílico é mais favorecida com o aumento da temperatura.

A Tabela 15 apresenta os valores de atividade, velocidade de formação de produtos (VFP) e conversão correspondentes à temperatura de 290°C para os catalisadores. Neste trabalho, adotou-se para a análise de atividade catalítica conversão de isopropanol entre 6 e 15%. Considera-se a conversão baixa de forma que a velocidade da reação possa ser considerada uniforme dentro do reator. A esta forma de operação de reatores laboratoriais chama-se *operação diferencial*, podendo a equação de balanço material ser resumida a (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987):

$$F_{A0} \cdot X_A = r_A \cdot M \quad (28)$$

Onde: F_{A0} = fluxo molar da entrada do reator ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$);

X_A = conversão do reagente;

r_A = velocidade de reação ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);

M = massa do catalisador (g)

De acordo com a Tabela 15, pode-se observar que os precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al apresentaram os menores valores de atividade e VFP. Os compostos 10K/2Ca-Al e 20K/2Ca-Al apresentaram valores próximos, assim como os catalisadores 10K/3Ca-Al e 20K/3Ca-Al. Com adição de KOH e NaOH, ocorreu o aumento dos valores de atividade, confirmando assim, a natureza mais reativa dos mesmos.

Tabela 15 - Atividade, VFP e conversões (X_A) referentes à temperatura de 290°C, para precursores e catalisadores impregnados.

Catalisador	X_A (%)	Atividade ($10^{-4} \text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$)	VFP ($10^{-4} \text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$)	
			Propeno	Éter
2Ca-Al	11,14	1,1	0,76	0,33
10K/2Ca-Al	11,25	4,21	2,94	1,23
20K/2Ca-Al	13,68	5,41	3,5	1,73
10Na/2Ca-Al	14,28	4,55	3,11	1,41
20Na/2Ca-Al	6,18	1,95	1,95	0,02
3Ca-Al	11,38	0,55	0,38	0,16
10K/3Ca-Al	11,3	3,83	3,23	0,57
20K/3Ca-Al	6,87	2,59	1,87	0,74
10Na/3Ca-Al	10,4	1,38	0,99	0,38
20Na/3Ca-Al	11,55	3,77	2,68	1,09

Em vista dos resultados obtidos, conclui-se que todos os catalisadores apresentaram características ácidas, evidenciadas pela maior produção de propeno. A formação de propeno pelo mecanismo E_1 , da Figura 26, ocorre sobre sítios ácidos fortes de Lewis ou Brønsted. Já o éter diisopropílico, formado em menor escala, é produzido a partir do mecanismo E_2 (Figura 26), resultado dos sítios ácido de Lewis, e sítios básicos de forças médias ou fortes (GERVASINI; FENYVESI; AUROUX, 1997).

Catalisadores heterogêneos calcinados com propriedades ácidas e básicas são muito estudados em reações de alcoóis. A formação de produtos resultantes, quando utilizados esses materiais envolve reações de desidratação, desidrogenação e condensação aldólica (VILLANUEVA, 2005).

A desidratação de alcoóis é promovida por óxidos contendo pequenas cargas de cátions, que exibem características ácidas. Nesta reação é predominante a formação de olefinas, entretanto, pode-se promover a produção de éteres.

O mecanismo de eliminação é resultado da ação de ácidos de Lewis e sítios básicos de força balanceada, não promovendo a formação de intermediários iônicos. A adsorção da hidroxila é realizada pelos sítos ácidos de Lewis, e em menor intensidade, o hidrogênio da molécula do álcool pelos sítios básicos (Figura 46).

Figura 46 - Mecanismo de reação de formação de propeno.

A formação de éter a partir de alcoóis envolve duas moléculas de álcool que são adsorvidas em dois diferentes sítios ativos. Uma molécula de álcool é adsorvida em um sítio ácido de Lewis através do oxigênio da hidroxila. A segunda molécula de álcool é adsorvida no sítio básico através da ligação com o hidrogênio, o que promove aumento do caráter nucleofílico do oxigênio presente no grupo OH. O ataque nucleofílico da segunda molécula de álcool na primeira molécula propicia a produção do éter, de acordo com a Figura 47 (COSIMO et al., 1998).

Figura 47 - Mecanismo de reação de formação de éter.

Os produtos resultantes das reações com alcoóis são influenciados pelas propriedades das superfícies ácidas e/ou básicas. Em estudos realizados em compostos do tipo hidrotalcitas, três diferentes tipos de sítios básicos são apresentados: íons O^{2-} isolados, pares de $Mg^{2+}-O^{2-}$ e grupos OH^- , já os sítios ácidos são providos por espécies Al^{3+} (COSIMO et al., 1998).

Corma et al. (1994) caracterizaram a superfície de hidrotalcitas calcinadas variando a razão molar Mg/Al - as reações que apresentaram alta basicidade foram preparadas com altas razões de Mg em relação a Al.

Nos estudos realizados por Cosimo et al. (1998), os sítios ácidos de Lewis, caracterizados pelo mecanismo de reação de desidratação, foram maiores nos compostos

que aumentaram a quantidade de Al em sua estrutura. Já nos testes realizados com alumina, os resultados de atividade catalítica mostraram sítios ácidos fortes de Lewis.

Em estudo catalítico realizado com o composto MgO ocorreu a conversão do álcool a uma baixa velocidade, promovida por sítios básicos – este fato é consequência da presença de íons isolados O^{2-} na superfície. A velocidade de formação de produtos é acrescida com a adição de pequenas quantidades de Al. A combinação com pequenas quantidades de Al aumentou drasticamente a densidade de pares de sítios ativos (ácido-base forte) na superfície do composto. Portanto, até certo ponto, a impregnação de compostos com pequenas quantidades de Al favorece a ação dos sítios básicos. Porém, em quantidades maiores, promove a competição entre os sítios, favorecendo a ação dos ácidos de Lewis (COSIMO et al., 1998).

No presente trabalho, as principais estruturas presentes nos catalisadores são: $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, CaO e compostos com íons Al^{3+} em sua estrutura. Apesar da presença de íons O^{2-} isolados provenientes do composto CaO e dos grupos OH^- , que caracterizam a formação de sítios básicos, os produtos obtidos na decomposição do isopropanol (propeno e éter) mostraram uma ação efetiva dos sítios ácidos de Lewis, proveniente provavelmente do Al^{3+} presente. O aumento da razão molar (Ca/Al) nos precursores 3Ca-Al diminuiu sua atividade catalítica e conversão do isopropanol em relação ao precursor 2Ca-Al, fato que pode ser explicado pela maior adição do composto Ca na estrutura – o que promove a redução do sítio ácido do Al^{3+} devido ao maior raio atômico dos íons Ca^{2+} . Alguns autores relatam que a adsorção de alcoóis sobre óxidos mistos pode ocorrer, também, por ácidos de Brønsted fracos provenientes de grupos OH^- (COSIMO et al., 1998).

Cosimo et al. (1998) explicaram que a introdução de certas quantidades de Al promove a interação Mg-Al, através da incorporação de íons Al^{3+} na estrutura do MgO. A alteração produzida na superfície do composto favorece a ação dos sítios básicos. Em alguns casos, a mistura da fase Mg-Al leva à formação de grande quantidade de espinélio $MgAl_2O_4$, tendo como consequência a redução da densidade dos sítios básicos.

Wang et al. (1999) avaliaram a decomposição do isopropanol de catalisadores à base de alumina, preparado pelo método sol-gel. Segundo o estudo, os números de sítios ácidos e básicos nas amostras variaram de acordo com a temperatura de calcinação. Para compostos calcinados a $400^\circ C$, houve maior formação de propeno característico de sítios ácidos de Lewis. Para as amostras com temperatura de calcinação baixa, promoveu-se a ação dos sítios básicos. Neste trabalho utilizou-se temperatura de calcinação de $450^\circ C$, favorecendo, portanto, a ação dos sítios ácidos na decomposição do isopropanol.

Ross e Bennett (1967) estudaram o efeito da alumina dopada com Na^+ na desidratação de alcoóis. Foi observado que o aumento da quantidade de Na no composto promoveu uma maior seletividade para formação de produtos resultantes de sítios ácidos de Lewis. Jain e Pillai (1967) reportaram que a desidratação dos alcoóis formando olefinas necessita de maior energia de ativação do que as reações que produzem éteres, e será favorecida na presença de sítios ácidos fortes e/ou a utilização de elevadas temperaturas. Neste trabalho, as séries de catalisadores impregnadas com potássio e sódio apresentaram um aumento na atividade catalítica quando comparados aos precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al. Os catalisadores impregnados com KOH apresentaram os maiores valores de atividade, pois os íons K^+ são maiores que os íons Ca^+ e/ou Al^{3+} presentes e rompem a estrutura do composto, aumentando assim, a acidez da amostra. O mesmo acontece com os íons Na^+ , porém em menor quantidade, pois o tamanho dos íons é menor quando comparados aos K^+ . Desta forma, a série $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$ apresenta menor atividade catalítica em relação a série $x\text{K}/y\text{Ca-Al}$. Em altas temperaturas a VPF do propeno e do éter foram ainda mais favorecidas para as séries impregnadas, promovendo uma grande elevação das curvas traçadas nos gráficos (Figuras 44 e 43). Os óxidos mistos $y\text{Ca-Al}$ apresentaram baixas elevações a altas temperaturas, de acordo com a Figura 42. Portanto, a combinação entre íons superficiais K^+ e Na^+ e altas temperaturas favorecem a ação dos sítios ácidos de Lewis e a formação da olefina e do éter.

5.2. Reação de transesterificação

5.2.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons (RMN ^1H)

5.2.1.1. Espectro de RMN ^1H do óleo de soja

Utiliza-se a técnica de RMN ^1H para caracterizar e quantificar os ésteres metílicos e etílicos, obtidos a partir da reação de transesterificação com óleo de soja. Essa técnica permite avaliar a evolução da reação de etanolise e metanolise, através do desaparecimento de sinais característicos dos triglicerídeos ao longo do tempo, pois somente no início da reação estes sinais são observados. Os espectros de RMN ^1H tiveram o número relativo de hidrogênio calculado em cada grupo, baseando-se na integração dos hidrogênios metilênicos entre 4,05 e 4,40 ppm.

(1,5-1,7 ppm), h) grupos metilênicos ligados a dois átomos de carbono saturados (1,1-1,4 ppm), i) grupo de metilas terminais (0,7-0,9 ppm). A região de maior importância encontra-se entre 4,05 e 4,40 ppm, que corresponde à interação dos quatros hidrogênios metilênicos com o hidrogênio metínico dos triglicerídeos, resultando em um acoplamento tendendo a segunda ordem do tipo duplo, duplo-dubleto (SAAD, 2005)

Nas reações de transesterificação utilizou-se razão molar álcool/óleo igual a 30, 10% em massa de catalisador em relação à massa de óleo, temperatura de 78,5°C para o etanol e 65°C para o metanol - para todos os catalisadores o tempo de reação foi de 5 horas.

5.2.1.2. Transesterificação com metanol

A Figura 50 apresenta os espectros de RMN ^1H dos biodieseis obtidos através da reação de transesterificação com metanol catalisada pelos precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al. Os espectros mostram as regiões de interesse para os cálculos das conversões em ésteres metílicos – singlete (3,655 ppm) e o tripleto (2,30-2,25 ppm) - de acordo com a equação 24.

Figura 50 - Espectros de RMN ^1H dos ésteres metílicos produzidos através de transesterificação catalisada pelos precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al.

As reações de metanólise do óleo de soja foram avaliadas através da análise dos sinais compreendidos entre 4,05 a 4,40 ppm. No espectro de RMN ^1H do óleo de soja, esta região representa os hidrogênios metilênicos do triglicerídeo. De acordo com os espectros obtidos, pode-se observar que ao final da reação estes sinais desaparecem, indicando uma alta conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos. No espectro de RMN ^1H das reações com metanol ocorre o aparecimento do sinal característico dos hidrogênios metoxílicos dos ésteres na região entre 3,75 e 3,5 ppm, que pode ser observado na transesterificação catalisada pelos precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al.

A Figura 51 apresenta os espectros de RMN ^1H dos biodieseis obtidos através da reação de transesterificação com metanol catalisada pela série $x\text{K}/y\text{Ca-Al}$. Os espectros mostram as regiões de interesse para os cálculos das conversões em ésteres metílicos – singlete (3,655 ppm) e o tripleto (2,30-2,25 ppm) - de acordo com a equação 24. Nas reações com os catalisadores 10K/2Ca-Al, 20K/2Ca-Al e 10K/3Ca-Al não há sinais dos hidrogênios metilênicos do triglicerídeo nos espectros obtidos, indicando altas conversões. Na reação catalisada pelo composto 20K/3Ca-Al, observa-se uma baixa intensidade desses sinais, entretanto, a transesterificação neste caso também apresentou elevada conversão. Em todas as reações catalisadas pela série $x\text{K}/y\text{Ca-Al}$ consta-se o sinal referente aos hidrogênios metoxílicos dos ésteres (3,75-3,5 ppm).

Figura 51 - Espectros de RMN ^1H dos ésteres metílicos produzidos através de transesterificação catalisada pela série $x\text{K}/y\text{Ca-Al}$.

A Figura 52 apresenta os espectros de RMN ^1H dos biodieseis obtidos através da reação de transesterificação com metanol catalisada pela série $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$. Os espectros mostram as regiões de interesse para os cálculos das conversões em ésteres metílicos – singlete (3,655 ppm) e o tripleto (2,30-2,25 ppm). Em todos os espectros não há sinal referente aos hidrogênios metilênicos do triglicerídeo (4,05-4,4 ppm), e, na região entre 3,75 e 3,5 ppm, tem-se o sinal referente ao hidrogênio metoxílico do éster – confirmando desta forma a elevada conversão das reações.

Figura 52 - Espectros de RMN ^1H dos ésteres metílicos produzidos através de transesterificação catalisada pela série $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$.

A Tabela 16 apresenta os valores das áreas de integração referentes ao singlete (A_1) e ao tripleto (A_2). O rendimento em ésteres metílicos foi determinado a partir da equação 24. Utilizou-se esta equação pois, em casos de altas conversões, este método se mostra satisfatório. O sinal do singlete (A_1) representa os hidrogênios metoxílicos e o tripleto (A_2) representa os hidrogênios α -carbonílicos. Pode-se observar, pela Tabela 16, que a metanólise do óleo de soja apresentou melhores rendimentos com os precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al, seguida pelas reações catalisadas pelos compostos com 10% p/p de potássio e sódio em sua composição. Já os catalisadores impregnados com 20% p/p de sódio e potássio apresentaram as menores conversões.

A metanólise do óleo de soja mostrou-se bastante eficiente devido à alta reatividade do álcool, que resultou em elevadas conversões em ésteres metílicos. Os catalisadores, como avaliados anteriormente, na decomposição do isopropanol, apresentaram características ácidas. Sabe-se que a transesterificação via catálise ácida requer um tempo de reação maior e alta razão molar (álcool/óleo) (ROBLES-MEDINA et al., 2009). Portanto, pode-se observar que os precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al apresentaram melhor desempenho catalítico na transesterificação sob as mesmas condições de reação por apresentarem menor

característica ácida. Já os compostos impregnados mostraram elevada característica ácida, refletindo em uma conversão menor em ésteres metílicos.

Tabela 16 - Áreas de integração e rendimentos determinados por RMN ^1H na transesterificação com metanol.

Catalisador	Áreas de integração e rendimento por RMN ^1H		
	Área A ₁	Área A ₂	Rendimento (%)
2Ca-Al	1,03	0,68	100
10K/2Ca-Al	1,00	0,7	95
20K/2Ca-Al	1,29	0,96	90
10Na/2Ca-Al	1,00	0,7	95
20Na/2Ca-Al	1,00	0,72	92
3Ca-Al	1,04	0,71	98
10K/3Ca-Al	0,98	0,67	97
20K/3Ca-Al	1,00	0,74	90
10Na/3Ca-Al	1,04	0,72	96
20Na/3Ca-Al	1,00	0,72	94

5.2.1.3. Transesterificação com etanol

A Figura 53 apresenta os espectros de RMN ^1H dos biodieseis obtidos através da reação de transesterificação com etanol, catalisada pelos precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al. Os espectros mostram as regiões de interesse para os cálculos das conversões em ésteres etílicos – os sinais compreendidos entre 4,05 e 4,4 ppm. No espectro de RMN ^1H do óleo de soja esta região representa os hidrogênios metilênicos do triglicerídeo. Comparando com o espectro da reação catalisada pelo precursor 2Ca-Al, observa-se que não ocorreu sobreposição dos sinais da região em destaque, confirmando assim a elevada conversão desta reação. O sinal entre 4,25 e 4,0 ppm representa os hidrogênios metilênicos do grupo etoxílicos dos ésteres gerados. No caso da reação catalisada pelo composto 3Ca-Al, observa-se uma sobreposição de sinais dos hidrogênios do grupo etoxila dos ésteres com os metilênicos na região de 4,05-4,4 ppm, indicando uma conversão parcial dos triglicerídeos em ésteres.

Figura 53 - Espectros de RMN ^1H dos ésteres etílicos produzidos através de transesterificação catalisada pelos precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al.

A Figura 54 apresenta os espectros de RMN ^1H dos biodieseis obtidos através da reação de transesterificação com etanol, catalisada pela série $x\text{K}/y\text{Ca-Al}$. Os espectros mostram as regiões de interesse para os cálculos das conversões em ésteres etílicos – os sinais compreendidos entre 4,04 e 4,4 ppm. Comparando os espectros obtidos com o espectro do óleo de soja, observa-se uma sobreposição dos hidrogênios do grupo etoxila dos ésteres com os metilênicos do triglicerídeo na região de 4,05-4,4 ppm. Nos catalisadores 20K/2Ca-Al, 10K/3Ca-Al e 20K/3Ca-Al esta sobreposição foi mais intensa, indicando maior quantidade de triglicerídeos ao final da reação e, portanto, menor conversão. A reação catalisada pelo composto 10K/2Ca-Al apresentou sobreposição menos intensa, com maior presença de ésteres etílicos ao término da reação e, portanto, maior conversão.

Figura 54 - Espectros de RMN ^1H dos ésteres etílicos produzidos através de transesterificação catalisada pela série $x\text{K}/y\text{Ca-Al}$.

A Figura 55 apresenta os espectros de RMN ^1H dos biodieseis obtidos através da reação de transesterificação com etanol, catalisada pela série $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$. Os espectros mostram as regiões de interesse para os cálculos das conversões em ésteres etílicos – os sinais compreendidos entre 4,04 e 4,4 ppm. Comparando os espectros obtidos com o espectro do óleo de soja, observa-se uma sobreposição dos hidrogênios metilênicos do grupo etoxila dos ésteres com os metilênicos do triglicerídeo na região de 4,05-4,4 ppm. Nos catalisadores 20Na/2Ca-Al, 10Na/3Ca-Al e 20Na/3Ca-Al esta sobreposição foi mais intensa, indicando maior quantidade de triglicerídeos ao final da reação e, portanto, menor conversão. A reação catalisada pelo composto 10Na/2Ca-Al apresentou sobreposição menos intensa, com maior presença de ésteres etílicos ao término da reação e, portanto, maior conversão.

Figura 55 - Espectros de RMN ^1H dos ésteres etílicos produzidos através de transesterificação catalisada pela série $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$.

A Tabela 17 apresenta os valores das áreas de integração referentes a todos os sinais compreendidos entre 4,35 e 4,06 ppm. O rendimento em ésteres etílicos foi determinado a partir da equação 26, segundo metodologia proposta por Garcia (2006). Utiliza-se esta metodologia, pois, no caso da etanólise do óleo de soja, não se obteve conversões elevadas para todos os compostos. Pode-se observar que a etanólise do óleo de soja apresentou menor desempenho quando comparada com a reação com metanol, fato resultante da menor reatividade do etanol em relação ao metanol.

A influência do catalisador foi melhor avaliada na etanólise do óleo de soja pelo fato do etanol ser menos reativo que o metanol, gerando, assim, diferença nos rendimentos das reações.

O precursor 2Ca-Al apresentou maior conversão em ésteres etílicos, seguido pela sua série impregnada com KOH e NaOH. Por outro lado, o precursor 3Ca-Al mostrou maior conversão em relação à sua série impregnada e em comparação aos compostos 20K/2Ca-Al e 20Na/2Ca-Al.

Como citado anteriormente, todos catalisadores apresentaram características ácidas. Dentre estes, as séries impregnadas obtiveram acidez mais elevada - refletindo em menores rendimentos na reação de transesterificação, pois a reação via catálise ácida é facilitada sob altas razões molares (álcool/óleo) e maior tempo de reação. A etanolise não foi favorecida com a adição de mais íons Ca^{2+} , que pode ser confirmada pela maior conversão do precursor 2Ca-Al em relação ao 3Ca-Al - este fato pode ser explicado pela inibição da ação dos íons Al^{3+} durante a reação. Da mesma forma, pode-se afirmar que os íons Na^+ e K^+ , impregnados nos precursores, retardaram a conversão em ésteres etílicos, portanto, para estes catalisadores é necessário um maior tempo reacional.

Tabela 17 - Áreas de integração e rendimentos determinados por RMN ^1H na transesterificação com etanol.

Catalisador	Áreas de integração e rendimento por RMN ^1H		Rendimento (%)
	Área A_{C4}	Área $\text{A}_{\text{dd+ee}}$	
2Ca-Al	1,06	7,58	94
10K/2Ca-Al	1	12,90	58
20K/2Ca-Al	1	40,35	20
10Na/2Ca-Al	1	15	50
20Na/2Ca-Al	1	30,17	25
3Ca-Al	0,04	0,99	31
10K/3Ca-Al	1	31	15
20K/3Ca-Al	0,02	1,2	13
10Na/3Ca-Al	1	56	14
20Na/3Ca-Al	0,02	1,22	13

5.3. Análises físico-químicas dos biodieseis

A Tabela 18 apresenta as análises físico-químicas do biodiesel obtido através da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, catalisada pelos precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al e pelas séries de catalisadores $x\text{K}/y\text{Ca-Al}$ e $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$. Os resultados foram avaliados segundo a Resolução ANP n°7/2008. De acordo com os dados da tabela, pode-se observar que o óleo de soja possui boas condições para utilização na reação de transesterificação, uma vez que apresentou baixo índice de acidez – óleos vegetais com elevado índice de acidez tornam a reação de transesterificação mais lenta e inviável. A avaliação do índice de acidez dos biodieseis metílicos foi realizada segundo a Resolução ANP n°1/2008, no qual o valor máximo permitido é de 0,5mgKOH/g. Pode-se observar, portanto, que todos os

biodieseis metílicos apresentaram índice de acidez abaixo do valor máximo permitido. Em relação à viscosidade, todos os biodieseis apresentaram-se dentro dos limites permitidos pela ANP. A avaliação da viscosidade é um importante método, pois indica uma provável conversão do óleo vegetal em biodiesel, sendo esta detectada pela diminuição no valor da viscosidade. Isto se deve ao fato da elevada massa molar do triglicerídeo em relação à massa dos ésteres metílicos formados. A densidade apresentou-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP para todos os biodieseis obtidos, sendo que o máximo permitido para este parâmetro é de $0,9 \text{ g/cm}^3$

Tabela 18 - Análises físico-químicas dos biodieseis metílicos de acordo com as resoluções da ANP.

Catalisador	Propriedades físico-químicas do biodiesel		
	Densidade 15°C (g/cm^3)	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Viscosidade (CP)
Biodiesel ANP	0,85-0,9	< 0,50	3-6,0
Óleo/soja	0,930	0,298	30,36
2Ca-Al	0,887	0,246	4,24
10K/2Ca-Al	0,889	0,200	4,05
20K/2Ca-Al	0,892	0,255	4,03
10Na/2Ca-Al	0,876	0,259	4,28
20Na/2Ca-Al	0,874	0,267	4,04
3Ca-Al	0,886	0,253	4,01
10K/3Ca-Al	0,888	0,233	3,98
20K/3Ca-Al	0,862	0,276	5,39
10Na/3Ca-Al	0,846	0,267	4,51
20Na/3Ca-Al	0,883	0,251	4,51

A Tabela 19 apresenta as análises físico-químicas do biodiesel obtido através da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol catalisada pelos precursores 2Ca-Al e 3Ca-Al e pelas séries de catalisadores $x\text{K}/y\text{Ca-Al}$ e $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$. Pode-se observar que todos os biodieseis etílicos apresentaram índice de acidez de acordo com a resolução da ANP. Entretanto, em relação à densidade e viscosidade, somente o biodiesel produzido com o precursor 2Ca-Al mostrou os valores dentro dos limites permitidos. As reações catalisadas pelo precursor 3Ca-Al e pelas séries $x\text{K}/y\text{Ca-Al}$ e $x\text{Na}/y\text{Ca-Al}$, apresentaram conversões mais baixas, e, portanto, permaneceram no meio reacional quantidades significativas de triglicerídeos, os quais possuem elevada viscosidade e densidade. Por esta razão, estes dois parâmetros se mostraram mais próximos aos valores do óleo de soja.

Tabela 19 - Análises físico-químicas dos biodieseis etílicos de acordo com as resoluções da ANP.

Catalisador	Propriedades físico-químicas do biodiesel		
	Densidade 15°C (g/cm ³)	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Viscosidade (CP)
Biodiesel ANP	0,85-0,9	< 0,50	3-6,0
Óleo/soja	0,930	0,298	30,36
2Ca-Al	0,888	0,257	5,8
10K/2Ca-Al	0,913	0,278	14,0
20K/2Ca-Al	0,912	0,285	24,0
10Na/2Ca-Al	0,907	0,288	13,0
20Na/2Ca-Al	0,924	0,266	28,0
3Ca-Al	0,916	0,259	18
10K/3Ca-Al	0,922	0,268	28
20K/3Ca-Al	0,916	0,249	28
10Na/3Ca-Al	0,919	0,287	28
20Na/3Ca-Al	0,921	0,244	28

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho avaliou-se a utilização de catalisadores heterogêneos do tipo hidrotalcita na metanólise e etanólise do óleo de soja. Os catalisadores foram preparados pelo método de coprecipitação - posteriormente impregnados com soluções de KOH e NaOH.

De acordo com os resultados obtidos, é possível afirmar que os catalisadores sintéticos produzidos podem ser aplicados na transesterificação do óleo de soja - tanto para reações com metanol quanto etanol. Na metanólise de soja foram obtidas conversões de até 100%, utilizando-se os catalisadores na razão molar Ca/Al iguais a 2 e 3. Para os compostos impregnados, também foram obtidas elevadas conversões com média de 93,62%. Na etanólise do óleo de soja obtiveram-se resultados expressivos somente com o catalisador na razão Ca/Al igual a 2 com conversão de 94% - para os compostos restantes obtiveram-se baixas conversões, com média de 26%. O fator predominante em ambas as reações foi o álcool utilizado, pois o metanol mostra-se mais reativo do que o etanol. Para as reações com etanol seria necessário um maior tempo reacional e/ou razão molar (álcool/óleo), devido a sua baixa reatividade. Além disso, o óleo de soja apresentou teores satisfatórios de índice de acidez, o que contribui para os resultados alcançados.

Todos os catalisadores produzidos apresentaram características ácidas, evidenciadas pela formação de propeno na decomposição do isopropanol. Os compostos impregnados com KOH e NaOH apresentaram maiores valores de acidez - fato que refletiu em um menor valor de conversão na etanólise e metanólise do óleo de soja, pois, na transesterificação via catálise ácida é necessária uma maior razão molar (álcool/óleo) e um tempo reacional elevado ao utilizado neste estudo.

A temperatura de calcinação e secagem dos catalisadores foram responsáveis pela destruição da estrutura da hidrotalcita, fato confirmado pelas análises de raios X. No difratograma dos compostos com razões molares Ca/Al iguais a 2 e 3, foi detectada, em sua maioria, a formação da estrutura da calcita (CaCO_3), o que resultou na baixa área superficial e volume de poros dos catalisadores.

Pode-se concluir que os HDLs Ca-Al preparados apresentaram bom desempenho na síntese de biodiesel, porém, para reações com etanol é necessária uma otimização do processo para aumentar o rendimento da transesterificação.

Os parâmetros físico-químicos dos biodieseis encontraram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP para as reações realizadas com metanol. Para os biodieseis etílicos, somente a reação catalisada pelo precursor 2Ca-Al apresentou todos os parâmetros dentro dos limites permitidos. Os catalisadores restantes apresentaram elevadas densidade e viscosidade, resultado da grande quantidade de triglicerídeos não convertidos presentes juntamente com os ésteres formados.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, M. et al. MgM (M= Al and Ca) oxide as basic catalyst in transesterification process. **Applied Catalysis A: General.**, v.347, p.162-168, 2008.
- ALVES, A. A. **Hidróxidos Duplos Lamelares aplicados à obtenção de biodiesel.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2009.
- ANP – Agência Nacional de Petróleo. Resolução n° 1 de 2008. **Regulamento Técnico n.1/2008.** Brasília: Diário Oficial da União. Disponível em www.anp.gov.br. Acesso em 15 de junho de 2009.
- ANP – Agência Nacional de Petróleo. Resolução n° 7 de 2008. **Regulamento Técnico n.7/2008.** Brasília: Diário Oficial da União. Disponível em www.anp.gov.br. Acesso em 15 de junho de 2009.
- ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A. Transesterification of soybean oil with metanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today.**, v.133-135, p.548-554, 2008.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy.**, v.36, p.437-443, 2011.
- BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. **Applied Energy.**, v.87, p.1815-1835, 2010.
- BALLERINI, B. S. **Síntese e caracterização de catalisadores VO_x/Nb₂O₅/ Al₂O₃ para a reação de desidrogenação oxidativa de parafina lineares.** Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, 2008.
- BAUMANN, H.; BUHLER, M.; FOCHEM, H.; HIRSINGER, F.; ZOEBELEIN, H.; FALBE, J. Natural Fats and Oils – Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 27, p. 41, 1988.
- BOND, G. C. **Catalysis of Metals.** [s.1]: Academic Press, p. 519, 1962.
- BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J. A. New heterogeneous process for biodiesel production: away to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catalysis Today.**, v.106, p.190-192, 2005
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria n. 795 de 15 de dezembro de 1993. **Diário Oficial da União**, Brasília, 20 dez. de 1993. Disponível em <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarLegislacao.do?opcao=visualizar&id=4355>. Acesso em 27 set. 2009.
- BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanco energético nacional.** Brasília, 2009. Disponível em: <http://www.mme.gov.br>. Acesso em 18/01/2011.

BRASIL. Presidência da República – Casa Civil – Subchefia para Assuntos Jurídicos. Lei Nº 11.097, de 13 de Janeiro de 2005. **Diário Oficial da União**. Brasília, 13 jan. de 2005. Disponível em http://www.biodiesel.gov.br/docs/lei11097_13jan2005.pdf. Acesso 27 jan. 2010.

BRONZATTI, F. L.; NETO, A. I. **Matrizes Energéticas no Brasil: Cenário 2010-2030**. Disponível em: http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2008_TN_STO_077_541_11890.pdf. Acesso em 18/01/2011.

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

Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). **Acompanhamento de safra brasileira: grãos, Quarto levantamento**. Brasília, 2011. Disponível em <http://www.conab.gov.br>. Acesso em 24 jan. 2011.

CORMA, A.; IBORRA, S.; PRIMO, J.; REY, F. One-step synthesis of citrionitril on hydrotalcite derived base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 114, p.215-225, 1994.

COSIMO, J. I.; DIEZ, V. K.; XU, M.; IGLESIA, E.; APESTEGUIA, C. R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxide. **Journal of Catalysis**, v.178, p.499-510, 1998.

COSTA NETO, P. R. et al . Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Quím. Nova**, v.23, n.4, 2000.

COURTY, P.; MARCILLY, C. **A Scientific Approach to the Preparation of Bulk Mixed Oxide Catalysts, in Preparation of Catalysts III**. Ed. by G. Poncelet, P. Grange and P. A. Jacobs. Amsterdam: Elsevier, 1983, 485-519 p.

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

DE CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C.; AGUIAR, C. L. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 146-156, 2004.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v.50, p.14-34, 2009.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Realidade e perspectivas do Brasil produção de alimentos e agroenergia, com ênfase na soja**. Disponível em http://www.cnpso.embrapa.br/download/soja_no_brasil2008.pdf. Acesso em 24 jan. 2011.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. **Fuel Proc. Technol.**, v.88, p.513, 2007.

ENCINAR, J.M.; GONZALEZ, J.F; RODRIGUEZ, J.J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetable oils:transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy and Fuel**, V. 16, p. 443–450, 2002.

ENWEREMADU, C.C.; MBARAWA, M.M. Technical aspects of production an analysis of biodiesel from used cooking oil – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.**, v.13, p. 2205-2224, 2009.

FACCINI, C. S. **Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, 2008.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Quim. Nova.**, v.28, p.19-23, 2005.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise Heterogênea.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbekian, 1987, 225p.

FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry.** NY: Cornell University Press, 1943, cap 9.

FORANO, C. Environmental remediation involving layered double hydroxides. **Interface Science and technology.**, v.1, p.425-458, 2004.

FORANO, C.; HIBINO, T.; LEROUX, F.; TAVIOT-GUÉHO, C. Layered Double Hydroxides. **Clay Science.**, v.1, p.1021-1095, 2006.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil **J. Am. Oil Chem.**, v.63, p.1375-1380, 1986.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.61, p.1638-1643, 1984.

FREITAS, S. P.; SILVA F.C.; LAGO, R. C. A.; COURI, S. Efeito de enzimas hidrolíticas no comportamento reológico do óleo de palma cru. **Ciência e Tecnologia de Alimentos.**, v.18, n.1, p.127-130, 1998.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oil. **J. Biosci. Bioeng.**, v.92, p.405-416, 2001.

GAO, L.; TENG, G.; XIAO, G.; WEI, R. Biodiesel from palm oil via loading KF/Ca-Al hydrotalcite catalyst. **Biomass and Bioenergy.**, v.34, p.1283-1288, 2010.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais.** Dissertação (Mestrado) - Universidade de Campinas, 2006.

GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F. H Nuclear magnetic resonance determination yield of transesterification of rapeseed oil with methanol. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.72, n.10, p.1239-1241, 1995.

GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOULIDIS, A. P.; POMONIS, P. J.; KONTOMINAS, M. G. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology.**, v.90, p.671-676, 2009.

GERVASINI, A.; FENYVESI, J.; AUROUX, A. A. Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition. **Catalysis Letters.**, v.43, p.219-228, 1997.

GOH, K.; LIM, T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research.**, v.42, p.1343-1368, 2008.

GONÇALVES, J. A. **Esterificação de compostos modelos sobre ácido nióbio para a produção de biodiesel.** Dissertação de Mestrado. UFRJ. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2007.

GONZALEZ, W. A. et al. **Biodiesel e óleo vegetal in natura (Soluções Energéticas para a Amazônia).** Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008.

GOVERNO BRASILEIRO. **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel.** Disponível em <http://www.biodiesel.gov.br>. Acesso em 14/12/2010.

GRANADOS, M.L.; POVES, M.D.Z.; ALONSO, D.M.; MARISCAL, R.; GALISTEO, F.C.; TOST, R.M. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **Applied Catalysis B: Environmental.**, v.73, p.317–326, 2007.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Área and Porosity.** 2nd ed. Academic Press: London, 1982, 303 p.

HELWANI, Z. et al. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology.**, v.90, p. 1502-1514, 2009.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M.R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W.J.N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis A: General.**, v. 363, p.1-10, 2009(a).

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz:** Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3^a ed. São Paulo, 1985, v.1.

JAIN, J. R.; PILLAI, C. N. Catalytic dehydration of alcohols over alumina: Mechanism of ether formation. **Journal of Catalysis.**, v.4, p.322-330, 1967.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. **Powder Diffraction File.** International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, P.A., 1983.

JITPUTTI, J.; KITTYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chem. Eng. J.**, v.116, p. 61–66, 2006.

KIM, H. J. et al. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catalysis Today.**, v.93-94, p.315-320, 2004

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structures of fatty acid alkyl esters. **Fuels Processing Technology.**, v.86, p.1059-1070, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgar Blücher, 2006, 83-85 p.

KOUTROUBAS, S. D.; PAPAKOSTA, D. K.; DOITSINIS, A. Adaptation and yielding ability of castor plant (*Ricinus communis* L.) genotypes in a Mediterranean climate. **European Journal of Agronomy**., v. 11, p.227-237, 1999.

KRAWCZYK, T. Biodiesel - Alternative fuel makes inroads but hurdles remain. **American Oil Chemists Society**., Inform 7, p. 801-829, 1996.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. **Biotechnology Advances**., v.28, p.500-518, 2010.

LE PAGE, J.F.; COSYNS, J.; COURTY, P.; FREUND, E.; FRANK, J.P.; JACCQUIN, Y.; JUGUIN, B.; MARCELLY, C.; MARTINO, G.; MIQUEL, J.; MONTARNA, R.; SUGIER, A.; VAN LONDEGHEM, H. **Catalyse de Contact: Conception, Preparation et Mise en Ouvre des Catalyseurs Industriels**. Paris: Ed. Tecnip., 1978.

LEE, J. S.; SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technology**., v.101, p. 7191-7200, 2010.

LEHNINGER, A. **Princípios de Bioquímica**. São Paulo: Ed. Sarvier, 2002.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**., v.87, p.1083-1095, 2010.

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

LOWEL, S. **Introduction to Power Surface Area and Porosity**. 2nd ed. London: Champion and Haal, 1982.

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

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**., v.10, p.248-268, 2006.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo, Livraria Varela, 1998.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais**. São Paulo: Varela, 1998, 150p.

MOURAD, Anna Lúcia. Considerações econômicas e técnicas sobre o uso de óleos vegetais combustíveis como substituto de óleo diesel. In: **ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL**, ano 6., 2006, Campinas. Disponível em:

http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022006000100041&lng=en&nrm=abn. Acesso em 10 jan. 2011.

NOGUEIRA, L. A. H. Does biodiesel make sense? **Energy.**, p.1-8, 2010.

PAIVA, E. J. M. **Estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de babaçu e etanol utilizando a transesterificação alcalina tradicional com agitação mecânica e assistida por ultrassons**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2010.

PALMER, S. J.; FROST, R. L.; NGUYEN, T. Hydrotalcite and their role in coordination of anions in Bayer liquors: Anion binding in layered double hydroxides. **Coordination Chemistry Reviews.**, v.253, p.250-267, 2009.

RADHA, A. V.; VISHNU KAMATH, P.; SHIVAKUMARA, C. Mechanism of the anion exchange reaction of the layered double hydroxides (LDHs) of Ca and Mg with Al. **Solid State Sciences.**, v.7, p.1180-1187, 2005.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. C. Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações. **Revista Analytica.** n.27, 2007.

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

RIVES, V. Layered Double hydroxides: present and future. **Applied Clay Science.**, v.22, p.75-76, 2002.

ROBLES-MEDINA, A.; GONZÁLEZ-MORENO, P.A.; ESTEBAN-CERDÁN, L.; MOLINA-GRIMA, E. Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production. **Biotechnology Advances.**, v.27, p.398-408, 2009.

RODRIGUES, H.S. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo de palmeira latino americana macaúba – *acrocomia aculeata***. Tese (Doutorado) - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP, 2007.

RODRIGUES, J. C. **Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, 2007.

ROSS, R. A; BENNETT, D. E. R. Effect of sodium ion impurities in γ -alumina on the catalytic, vapor-phase dehydration of ethyl alcohol. **J. Catal.**, v.7, p.289-292, 1967

SAAD, E. B. **Etanólise do óleo de milho empregando catalisadores alcalinos e enzimáticos**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, 2005.

SAMIOS, D. et al. A transesterification Double Step Process – TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **Fuel Processing Technology.**, v.90, p.599-605, 2009.

SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica.**, v. 39, n. 259, p.11-16, 1993.

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

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.9, p.199-210, 1998.

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetables oils. **Fuel.**, v.66, p.1372-1378, 1987.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B. Development of biodiesel: current scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.**, v.13, p.1646-1651, 2009.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S.N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel.**, v.87, p.2355-2373, 2008.

SHUMAKER, K. L. et al. Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental.**, v.82, p.120-130, 2008.

SILVA, C.C.C.M. et al. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. **Fuel Processing Technology.**, v.91, p.205-210, 2010.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural.**, v.38, n.3, p.843-851, 2008.

SING, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure e Appl. Chem.**, v.54, p.2201-2218, 1982.

TRAKARNPRUK, W.; PORNTANGJITLIKIT, S. 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.

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

VILLANUEVA, S. B. L. **Preparação e Caracterização de Hidrotalcitas Mg/Al Calcinadas e suas Propriedades Catalíticas para Reações de Conversão de Etanol.** Tese (Doutorado) - Universidade de Campinas, 2005.

WANG, J. A. Effects of structural defects na acid-basic properties on the activity and selectivity of isopropanol decomposition on nanocrystallite sol-gel alumina catalyst. **Journal of Molecular Catalyst A: Chemical.**, v.137, p.239-252, 1999.

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

XIE, W.; LI, H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v.255, p.1–9, 2006.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.**, v.246, p.24–32, 2006.

YU, C.; WANG, C.; HSU, M.; CHYOU, Y. Development of a novel Ca/Al carbonates for medium-high temperature CO₂ Capture. **Energy Procedia.**, v.4, p.787–794, 2011.

ZABETI, M. et al. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology.**, v.90, p.770–777, 2009.