

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ROBERTA GOMES PRADO

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS DERIVADOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS  
LAMELARES DE Mg-Al E Ca-Al EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO  
PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL**

Belo Horizonte

2016

UFMG/ICEx./DQ. 1148<sup>a</sup>

T. 515<sup>a</sup>

Roberta Gomes Prado

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS DERIVADOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS  
LAMELARES DE Mg-Al E Ca-Al EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO  
PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

BELO HORIZONTE

2016

P896c Prado, Roberta Gomes  
2016 Catalisadores heterogêneos derivados de hidróxidos  
T duplos lamelares de Mg-Al e Ca-Al em reações de  
transesterificação para produção de biodiesel  
[manuscrito] / Roberta Gomes Prado. 2016.  
134 f. : il.

Orientador: Vânia Márcia Duarte Pasa.  
Coorientador: Jairo Tronto.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

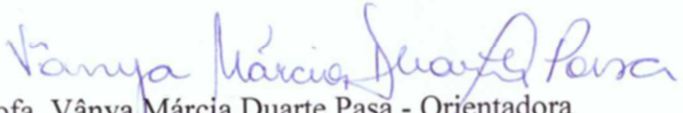
1. Físico-química - Teses 2. Óxidos - Teses 3.  
Hidróxidos - Teses 4. Biodiesel - Teses 5. Catálise  
heterogênea - Teses I. Pasa, Vânia Márcia Duarte,  
Orientadora II. Tronto, Jairo, Coorientador III.  
Título.

CDU 043

**"Catalisadores Heterogêneos Derivados de Hidróxidos Duplos Lamelares de Mg-Al e Ca-Al em Reações de Transesterificação para Produção de Biodiesel"**

**Roberta Gomes Prado**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

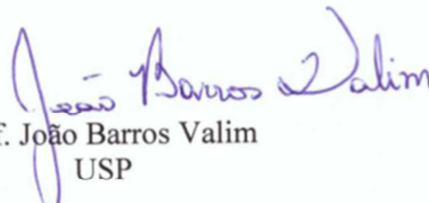
  
Prof. Vânia Márcia Duarte Pasa - Orientadora  
UFMG

  
Prof. Jairo Tronto - Coorientador  
UFV

  
Prof. Fabiano Vargas Pereira  
UFMG

  
Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira  
UFMG

  
Prof. José Domingos Fabris  
UFVJM

  
Prof. João Barros Valim  
USP

Belo Horizonte, 29 de fevereiro de 2016.

## DEDICATÓRIA

Ao meu pai Geraldo G. Prado (*in memoriam*).

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as coisas.

À minha Orientadora, Professora Vânia Pasa, pela orientação, pelos ensinamentos valiosos que me transmitiu durante esses anos, não só por palavras e conselhos, mas principalmente pelo exemplo. Agradeço por tantas vezes me motivar, me colocar para cima, me fazer acreditar no meu potencial e no meu trabalho.

Ao meu co-orientador, Professor Jairo Tronto, fundamental para realização desse trabalho. Desde o convite inicial para participar do seu grupo de pesquisa, do incentivo para eu ingressar no doutorado, sempre me apoiando e me ajudando. Sou grata à coorientação que muito se fez presente, aos muitos ensinamentos transmitidos, pela paciência, dedicação e carinho que sempre me tratou.

Ao colaborador Professor Frederico Garcia, que acompanhou todo o meu doutorado, sempre pronto a ajudar nas questões da tese, além das questões administrativas dentro da UFV, muito obrigada pela ajuda essencial que me deu.

Ao João Fernando, meu Companheiro, por tanto me apoiar, incentivar, ajudar sempre, de diversas formas, sem você, esse trabalho não seria possível. Por todo amor, carinho, companheirismo e paciência durante a realização dessa tese.

À minha família, minha Mãe, Maria Aparecida, minhas Irmãs Amanda e Gabriela pela compreensão, amor e apoio. Também claro, as minhas amadas sobrinhas Maria Clara e Isabela, fonte de inspiração e carinho. Ao meu padrasto Celso, meu cunhado Carlinhos, meus sogros D. Maria e Seu João pelo afeto e carinho durante a realização desse trabalho. Minha família, peça fundamental na minha caminhada.

Aos funcionários, Professores e Alunos do LEC-UFMG, vocês formam uma brilhante equipe. Sinto um enorme orgulho de ter pertencido a seu grupo, por tamanho profissionalismo, agradabilíssima convivência, todos sempre prontos a colaborar, a compartilhar ensinamentos, obrigada por inúmeras vezes me ajudarem, até mais do que deviam por eu estar longe. Vocês foram importantes na realização deste trabalho. Em especial, aqueles que mais convivi, alunos: Gustavo, Fabi, Larissa, Cris, Danniell, Virgínia, Guilherme, Werônica, Gabriela, Nath, Jhon Jairo, Bárbara, Camila, Mariana, Brenda, Diego, Bianca, Cláudia, entre outros. Aos funcionários: Soninha, Carol, Raquel, Walquíria, Mirra, Nilva, Rosângela, Samira, Sérgio, Mabel e todos da rotina. Aos Professores: Camila, Renata, Paulo, Isabel e Valmir.

À Soninha pelas análises na absorção atômica, ao Danniell pelas análises no ICP-OES, à Nilva pela ajuda no HPLC e a Rosângela pela colaboração na cromatografia.

A todos do Laboratório de Materiais Nanoestruturados da UFV-CRP, agradeço aos Professores Jairo e Frederico por permitirem que eu realizasse parte do meu trabalho de doutorado nesse laboratório. Aos alunos Denise, Rejane, Rodrigo, Rosembergue, Silas, Raquel, Marquele, Marcela, Luana, Gustavo, Luiz Paulo e em especial aqueles que trabalharam diretamente comigo: Gilsélia, Ana Rita, Mauro, Cecília e Gabriel, obrigada pela ajuda, paciência e alegre convivência.

Aos Professores Luiz Carlos (UFMG), Geraldo Silva (UFV), Priscila (CEFET-MG) pelas conversas e conselhos. À Professora Claudia Cardoso (UFPE) pela grande colaboração nesse trabalho, além do ombro amigo, das conversas motivadoras, que tanto me fortaleceram.

À Professora Vera Constantino e ao Ricardo (USP) pelas análises de TGA-DSC-MS.

Ao Luiz Paulo (UFV) pelas análises de área superficial específica e volume de poros.

Ao Herculano e Marcelo (UFMG) pelas análises de TPD-CO<sub>2</sub>.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas imagens de MEV e análises de EDS.

Ao Professor Peter (Unesp Araraquara) pelas análises de XPS.

À minha grande amiga Jakelyne, Jake, sou muito grata pela valiosa ajuda prestada, principalmente por me abrigar em BH. Além de me ajudar com as várias questões do doutorado, não tenho palavras para te agradecer, devo muito a você.

Às amigas da república: Marcelle, Sabrina, Marcelina e Evelyn, muito obrigada por me acolherem de forma tão carinhosa, vocês foram importantes para a minha sobrevivência em BH. Em especial, a Marcelle, que se tornou mais do que uma amiga, um porto seguro, sempre disponível e pronta para me ajudar, para me ouvir.

Aos Técnicos de Laboratório da UFV-CRP, Carla, Vanessa, Deisy, Gustavo, Jader, Vander, Mirlem, Fábio, Kátia, Regiane, Rodrigo, Vívian e Vitângela, que tantas vezes foram solícitos para que eu melhor pudesse conciliar o meu trabalho como Química e o meu doutorado. Aos Professores da UFV-CRP por compreenderem e me ajudarem na realização desse trabalho.

A UFV e seus funcionários pelas liberações e permissões concedidas para a realização dessa Tese.

A Debora e Ívina pela alegre e agradável convivência.

Ao meu amigo Hudson pelas valiosas conversas sobre o meu projeto. As minhas grandes amigas LÍlian e Elaine, mesmo longe, sempre estiverem presentes nessa caminhada e dividiram comigo minhas angústias e anseios, me aconselhando e acalmando.

Aos amigos da Casa Espírita Caminhos de Benção, Luz e Amor pela amizade e carinho.

Aos membros da banca pela disponibilidade e valiosas contribuições.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

Muito obrigada!



"A felicidade só é real quando partilhada"

(H. David Thoreau)

## RESUMO

O biodiesel é um biocombustível obtido pela transesterificação e, ou, esterificação de materiais graxos com álcool de cadeia molecular curta, sendo uma mistura de ésteres de ácidos graxos. Tem elevada importância ambiental e é estratégico do ponto de vista da política energética por se tratar de um substituto do diesel de origem fóssil. Os catalisadores heterogêneos utilizados para a reação de transesterificação devem ser eficientes e de baixo custo. Neste estudo, foram sintetizados hidróxidos duplos lamelares de Mg-Al e Ca-Al. Seus produtos sólidos de decomposição térmica foram testados como catalisadores na transesterificação dos óleos de soja e da amêndoa da macaúba. Os óxidos mistos formados foram caracterizados por: difração de raios X no pó, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, termogravimetria acoplada a calorimetria exploratória diferencial e espectrometria de massas, área superficial específica, dessorção de CO<sub>2</sub> por programação de temperatura e microscopia eletrônica de varredura. São descritas as análises de eficiência química-catalítica dos materiais de Mg-Al utilizando um planejamento fatorial fracionário com óleo de soja. Foram investigadas o efeito da temperatura (80, 105 e 130°C), quantidade de catalisador (1, 2 e 3% m/m), tempo (2, 5 e 8 h) e a razão Mg:Al dos catalisadores (2:1, 4:1 e 6:1). Foi construída uma superfície de resposta, obtendo-se um ponto ótimo de reação. Nessas condições, foram avaliados o efeito do meio ácido e o teor de água do meio no desempenho do catalisador. Os produtos de decomposição térmica do composto do tipo da hidrocalumita foram testados em reações de transesterificação, utilizando temperatura de refluxo do álcool e agitação mecânica de 600 rpm. Os testes utilizando rota metálica apresentaram valores elevados de conversão; com 1,5 h de reação foram obtidos 97 e 95%, utilizando óleo de soja e de macaúba, respectivamente. Para a rota etílica, foram necessárias 12 h de reação para se obter 90% de conversão utilizando óleo de soja. Também foram sintetizados compostos do tipo da hidrocalumita intercalada com ânions vinilbenzenossulfonato, esse material apresentou uma morfologia diferente da hidrocalumita intercalada com cloreto. A hidrocalumita intercalada com ânions vinilbenzenossulfonato apresentou menor atividade catalítica na transesterificação, sendo necessárias 12 h de reação para se obter 96% de conversão metálica.

**Palavras-chave:** Hidróxidos duplos lamelares, hidrocalumita, óxidos mistos, transesterificação, catálise heterogênea, biodiesel.

## ABSTRACT

### HETEROGENEOUS CATALYSTS DERIVED FROM LAYERED DOUBLE HYDROXIDES Mg-Al AND Ca-Al IN TRANSESTERIFICATION REACTIONS FOR BIODIESEL PRODUCTION

Biodiesel is a biofuel obtained by the transesterification and/or esterification of fatty materials with short molecular chain alcohol. It is a mixture of fatty acid esters. It has high environmental importance and is strategic from an energy policy point of view because it is a substitute for fossil diesel. The heterogeneous catalysts used in the transesterification reaction should be efficient and inexpensive. In this study, Mg-Al and Ca-Al layered double hydroxides were synthesized. Their thermal decomposition solid products were tested as catalysts in the transesterification of soybean oil and macauba kernel oil. The mixed oxides formed were characterized by X-ray powder diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetry coupled to differential scanning calorimetry and mass spectrometry, specific surface area, CO<sub>2</sub> temperature programmed desorption and scanning electron microscopy. Analyzes of chemical-catalytic efficiency of the Mg-Al material using a fractional factorial design with soybean oil are described. We investigated the effect of temperature (80, 105 and 130°C), catalyst amount (1, 2, and 3% m/m), time (2, 5 and 8 h) and Mg:Al catalyst ratios (2:1, 4:1 and 6:1). A response surface was constructed, obtaining an optimal reaction point. Under these conditions, we evaluated the effect of the acidic medium and the medium water content on the catalyst performance. The thermal decomposition products of the hydrocalumite-type compound were tested in transesterification reactions using alcohol reflux temperature and mechanical agitation at 600 rpm. The tests using the methyl route showed high conversion levels; with 1.5 h of reaction 97 and 95% were obtained using soybean and macauba oils, respectively. For the ethyl route, 12 h of reaction time were necessary to obtain 90% conversion using soybean oil. Hydrocalumite-type compounds intercalated with vinyl benzene sulfonate anions were also synthesized and this material showed a different morphology than hydrocalumite intercalated with chloride. Hydrocalumite intercalated with vinyl benzene sulfonate anions presented lower catalytic activity in the transesterification, 12 h of reaction were required to obtain 96% methyl conversion.

**Key-words:** Double Layered Hydroxides, hydrocalumite, mixed oxides, transesterification, heterogeneous catalysts, biodiesel.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Representação da reação de transesterificação para produção de biodiesel. $R_1$ , $R_2$ e $R_3$ é uma mistura de diversas cadeias de ácidos graxos (SILVA et al., 2012). .....	8
Figura 1.2 Fluxograma da produção de biodiesel. Adaptado de (SILVA; FREITAS, 2008). .....	8
Figura 1.3 Evolução da produção de biodiesel (B100) anual no Brasil. Fonte: (ANP - 2015).....	9
Figura 1.4 (a) Árvore de macaúba, (b) Cachos da macaúba e (c) Corte transversal do coco (SILVA, 2013; CÉSAR et al., 2015). .....	12
Figura 1.5 (a) Estrutura da superfície dos óxidos metálicos, (b) superfície do óxido com metanol adsorvido (REFAAT, 2011). .....	19
Figura 1.6 Esquema proposto para transesterificação de um triglicerídeo utilizando um catalisador sólido básico. Adaptado de (KOUZU et al., 2008). .....	20
Figura 1.7 Representação esquemática da estrutura do HDL (TRONTO et al., 2013). .....	23
Figura 1.8 Esquema representado as simetrias 3R, 2H e 1H para os HDL. Adaptado de (CREPALDI; VALIM, 1998). .....	25
Figura 1.9 Esquema de aparato experimental para síntese por coprecipitação a pH constante. Adaptado de (CREPALDI; VALIM, 1998). .....	27
Figura 1.10 Representação esquemática da estrutura da hidrocalumita. Adaptada de (ROUSSELOT et al., 2002). .....	31
Figura 1.11 Representação da estrutura dos HDL e de seus respectivos óxidos mistos. Esquema adaptado de (KUWAHARA et al., 2012). .....	32
Figura 2.1 Representação da estrutura do monômero vinilbenzenossulfonato (VBS) utilizado. ....	33
Figura 2.2 Esquema com as denominações (siglas) dos materiais sintetizados a partir de hidrocalumita. ....	38
Figura 2.3 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ , exemplificando os produtos de uma reação de transesterificação. O número 1 denota os prótons glicerílicos; o 2 é referente ao éster formado e 3 os $\alpha\text{-CH}_2$ (Amostra: 77% m/m de ésteres metílicos). .....	44
Figura 2.4 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ região de 4,00 a 4,40 ppm (a) óleo de soja puro, (b) 40:60 (m/m) óleo de soja/ésteres etílicos e (c) ésteres etílicos puros. Fonte: (GHESTI et al., 2007) .....	47
Figura 2.5 Variação da composição da reação de transesterificação pelo tempo. Adaptado de (ZANETTE et al., 2011). .....	49
Figura 3.1 Difrátogramas de raios X para (a) HDL-1; (b) CHDL-1; (c) HDL-2; (d) CHDL-2; (e) HDL-3; (f) CHDL-3. ....	56
Figura 3.2 FTIR-ATR para (a) HDL-1; (b) CHDL-1; (c) HDL-2; (d) CHDL-2; (e) HDL-3; (f) CHDL-3. ....	58
Figura 3.3 (a) TGA-DSC HDL-1; (b) TGA-MS HDL-1; (c) TGA-DSC HDL-2; (d) TGA-MS HDL-2; (e) TGA-DSC HDL-3; (f) TGA-MS HDL-3. ....	59
Figura 3.4 Curvas de adsorção e dessorção de $\text{N}_2$ (a) CHDL-1; (b) CHDL-2; (c) CHDL-3. ....	61
Figura 3.5 Imagens representativas obtidas por MEV para (a) CHDL-1; (b) CHDL-2; (c) CHDL-3 (Barra de escala = 10 $\mu\text{m}$ ). .....	62

Figura 3.6 Perfis de dessorção de CO <sub>2</sub> por temperatura programada para CHDL-1, CHDL-2 e CHDL-3. ....	64
Figura 3.7 Diagrama de Pareto com efeitos padronizados do planejamento fatorial fracionário 2 <sup>4-1</sup> com 3 repetições no ponto central obtido para a reação de transesterificação (a linha vertical define 95% do intervalo de confiança). ....	66
Figura 3.8 Superfície de resposta para a otimização usando CCD, para a transesterificação do óleo de soja, utilizando o CHDL-3 como catalisador e 2 h de reação. ....	69
Figura 3.9 Ciclos de uso para CHDL-3, condições determinadas pelo CCD. ....	71
Figura 3.10 Difratoogramas de raios X para o CHDL-3 após sucessivas reações de transesterificação, antes do tratamento térmico de ativação. ....	72
Figura 3.11 FTIR-ATR do CHDL-3 após sucessivas reações de transesterificação, antes do tratamento térmico de ativação. ....	73
Figura 3.12 Efeito da (a) Umidade e (b) AGL em reações de transesterificação utilizando o catalisador CHDL-3. ....	75
Figura 4.1 Difratoogramas de raios X para (a) Ca <sub>2</sub> Al e (b) Ca <sub>2</sub> Al-c. * Picos característicos de mayenita (Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> ) e # picos característicos de CaO. ....	80
Figura 4.2 Espectros de FTIR-ATR dos materiais (a) Ca <sub>2</sub> Al (b) Ca <sub>2</sub> Al-c. ....	81
Figura 4.3 Curvas de (a) TGA-DTG-DSC (b) TGA-MS do Ca <sub>2</sub> Al em atmosfera de ar. ....	82
Figura 4.4 Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para (a) Ca <sub>2</sub> Al e (b) Ca <sub>2</sub> Al-c. ....	84
Figura 4.5 Imagens representativas de MEV (esquerda) e espectros de EDS (direita), para (a) Ca <sub>2</sub> Al (b) Ca <sub>2</sub> Al-c (Barra de escala 10 μm). ....	85
Figura 4.6 Imagens representativas de MEV para Ca <sub>2</sub> Al (Barra de escala = 2,0 μm). (a) Imagem original. (b) Imagem com um dos hexágonos destacados. ....	86
Figura 4.7 Perfil de dessorção de CO <sub>2</sub> a temperatura programada do Ca <sub>2</sub> Al-c. ....	87
Figura 4.8 Variação da conversão em função do tempo para a reação de transesterificação, utilizando Ca <sub>2</sub> Al-c, óleo de soja e óleo da amêndoa da macaúba: (a) rota metálica e (b) rota etílica. ....	88
Figura 4.9 Variação da composição da reação de transesterificação em função do tempo. ....	91
Figura 4.10 Estrutura da superfície dos óxidos metálicos derivado de HDL e a presença de sítios ácidos. ....	92
Figura 4.11 Difratoograma de raios X do CaO-c. ....	93
Figura 4.12 Variação da conversão em função do tempo para reações de transesterificação, utilizando CaO-c e o Ca <sub>2</sub> Al-c. ....	94
Figura 4.13 Ciclos de uso para Ca <sub>2</sub> Al-c e o CaO-c, com tratamento térmico prévio (2 h de reação para Ca <sub>2</sub> Al-c e 4 h para o CaO-c). ....	95
Figura 4.14 Teste de estabilidade catalítica, evolução da reação após a retirada do catalisador do meio reacional. ....	97
Figura 5.1 Difratoograma de raios X para (a) Ca <sub>2</sub> Al e (b) Ca <sub>2</sub> Al-VBS. ....	101
Figura 5.2 Difratoogramas de raios X para (a) Ca <sub>2</sub> Al-VBS, (b) Ca <sub>2</sub> Al-VBS2, (c) Ca <sub>2</sub> Al-VBS3 e (d) Ca <sub>2</sub> Al-VBS4. # CaO (PDF/48-1467), ○ CaSO <sub>4</sub> (PDF/80-0787), * Ca <sub>3</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> (PDF/16-0440). ....	103
Figura 5.3 Representação esquemática de provável proposta da intercalação de VBS no espaço interlamelar da hidrocalumita. ....	105

Figura 5.4 Espectros obtidos por FTIR-ATR para os materiais (a) Ca <sub>2</sub> Al-VBS, (b) Ca <sub>2</sub> Al-VBS2, (c) Ca <sub>2</sub> Al-VBS3 e (d) Ca <sub>2</sub> Al-VBS4. ....	106
Figura 5.5 (a) Curvas TGA-DSC e (b) MS em atmosfera de ar sintético para o Ca <sub>2</sub> Al-VBS. (O sinal para as razões $m/z = 46$ e $64$ foram multiplicados por 40). ....	108
Figura 5.6 (a) Curvas TGA-DSC e (b) MS em atmosfera de N <sub>2</sub> para o Ca <sub>2</sub> Al-VBS. ....	109
Figura 5.7 Imagens representativas de MEV para (a) e (b) Ca <sub>2</sub> Al-VBS; (c) e (d) Ca <sub>2</sub> Al-VBS2; (e) e (f) Ca <sub>2</sub> Al-VBS3; (g) e (h) Ca <sub>2</sub> Al-VBS4. ....	110
Figura 5.8 Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para (a) Ca <sub>2</sub> Al-VBS3 e (b) Ca <sub>2</sub> Al-VBS4. ....	111
Figura 5.9 Variação da conversão em função do tempo para reações de transesterificação utilizando Ca <sub>2</sub> Al-VBS3 e o Ca <sub>2</sub> Al-VBS4 como catalisadores, 3% m/m, óleo de soja e metanol na razão 1:14, temperatura de refluxo. ....	112
Figura A.1 Curvas de dessorção de CO <sub>2</sub> do (a) Ca <sub>2</sub> Al-VBS3 e (b) Ca <sub>2</sub> Al-VBS4. ....	133

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Produtividade de óleo de algumas oleaginosas potenciais matérias-primas para produção de biodiesel.....	11
Tabela 1.2 Condições de reação de transesterificação de óleo vegetal utilizando diferentes óxidos metálicos.....	18
Tabela 1.3 Possíveis combinações de cátions divalentes e trivalentes na constituição de HDL. Adaptado de (CREPALDI; VALIM, 1998).....	24
Tabela 2.1 Quantidades (em gramas) de reagentes usados para preparar os HDL (Mg-Al).....	36
Tabela 2.2 Programação do gradiente da fase móvel.....	50
Tabela 2.3 Separação das classes de compostos pelo tempo de retenção.....	51
Tabela 3.1 Composição do óleo de soja refinado da marca Liza®.....	55
Tabela 3.2 Valores de $d$ , $c$ e $a$ calculados para os HDL.....	57
Tabela 3.3 Dados de XPS para CHDL-1, CHDL-2 e CHDL-3.....	63
Tabela 3.4 Quantidades de CO <sub>2</sub> desorvido (ppm v/v).....	64
Tabela 3.5 Planejamento Fatorial Fracionário 2 <sup>4-1</sup> com 3 repetições no ponto central: seleção das variáveis.....	65
Tabela 3.6 Valores usados para a construção da superfície de resposta usando CCD.....	67
Tabela 3.7 Correspondência entre os códigos e os valores reais no planejamento CCD com duas variáveis.....	68
Tabela 3.8 Teor de Mg quantificado nos ensaios de CCD.....	74
Tabela 4.1 Composição dos óleos utilizados nas reações de transesterificação.....	78
Tabela 4.2 Valores de constante de velocidade aparente utilizando óleo de soja refinado e óleo da amêndoa da macaúba, com metanol e etanol.....	89
Tabela 4.3 Perfil dos testes de lixiviação utilizando como catalisadores Ca <sub>2</sub> Al-c e CaO-c.....	98
Tabela 5.1 Valores dos parâmetros cristalográficos $d$ , $c$ e $a$ calculados para os HDL.....	104
Tabela 5.2 Lixiviação de metais no biodiesel utilizando Ca <sub>2</sub> Al-VBS3 e Ca <sub>2</sub> Al-VBS4.....	113
Tabela 5.3 Resultados de conversão utilizando a mistura física calcinada em atmosferas de N <sub>2</sub> ou O <sub>2</sub> .....	115

## LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	–	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AGL	–	Ácidos graxos livres
ASTM	–	American society for testing and materials
BET	–	Adsorção de gases tratada pelo método desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller
Ca <sub>2</sub> Al	–	Hidróxido duplo lamelar composto por Ca e Al
Ca <sub>2</sub> Al-c	–	Hidróxido duplo lamelar composto por Ca e Al, calcinado
Ca <sub>2</sub> Al-VBS	–	Hidróxido duplo lamelar composto por Ca e Al intercalado com VBS
Ca <sub>2</sub> Al-VBS2	–	Hidróxido duplo lamelar composto por Ca e Al intercalado com VBS, calcinado a 200°C.
Ca <sub>2</sub> Al-VBS3	–	Hidróxido duplo lamelar composto por Ca e Al intercalado com VBS, calcinado a 750°C, em atmosfera de N <sub>2</sub> .
Ca <sub>2</sub> Al-VBS4	–	Hidróxido duplo lamelar composto por Ca e Al intercalado com VBS, calcinado a 750°C, em atmosfera de O <sub>2</sub> .
CCD	–	Planejamento composto central ( <i>Central Composite Design</i> )
CHDL-1	–	Hidróxido duplo lamelar sintetizado na razão Mg:Al = 2, calcinado
CHDL-2	–	Hidróxido duplo lamelar sintetizado na razão Mg:Al = 4, calcinado
CHDL-3	–	Hidróxido duplo lamelar sintetizado na razão Mg:Al = 6, calcinado
DRXP	–	Difração de raios X no pó
DSC	–	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	–	Termogravimetria derivada
EDS	–	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
EN	–	Norma europeia ( <i>European Norm</i> )
CG-DIC	–	Cromatografia a gás com detector de ionização de chama
FAEE	–	Ésteres etílicos de ácido graxo ( <i>Fatty acid ethyl ester</i> )
FAME	–	Ésteres metílicos de ácido graxo ( <i>Fatty acid methyl ester</i> )
HDL	–	Hidróxidos duplos lamelares
HDL-1	–	Hidróxido duplo lamelar sintetizado na razão Mg:Al = 2
HDL-2	–	Hidróxido duplo lamelar sintetizado na razão Mg:Al = 4
HDL-3	–	Hidróxido duplo lamelar sintetizado na razão Mg:Al = 6



FTIR-ATR	–	Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier – Reflectância total atenuada ( <i>Attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy</i> )
ICP-OES	–	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente ( <i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> )
IUPAC	–	União internacional de química pura e aplicada ( <i>International union of pure and applied chemistry</i> )
MEV	–	Microscopia eletrônica de varredura
MS	–	Espectrometria de massas ( <i>Mass spectroscopy</i> )
NLDFT	–	Teoria do funcional de densidade não local ( <i>Non-Local Density Functional Theory</i> )
PPM	–	Partes por milhão
RMN	–	Ressonância magnética nuclear
RMN de <sup>1</sup> H	–	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RSM	–	Metodologia de superfície de resposta
TG	–	Triglicerídeos
TGA-DSC-MS	–	Análise termogravimétrica acoplada a calorimetria exploratória diferencial e espectrometria de massas ( <i>Thermogravimetry - Differential scanning calorimetry - Mass spectrometry</i> )
TGA	–	Análise termogravimétrica
TMS	–	Tetrametilsilano
TPD-CO <sub>2</sub>	–	Dessorção de CO <sub>2</sub> por programação de temperatura
VBS	–	Vinilbenzenossulfonato ou 4-etenilbenzenosulfonato
XPS	–	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X ( <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivos.....	2
1.1.1	Objetivo específicos .....	3
1.2	Relevância da pesquisa.....	3
1.3	Estrutura da tese.....	4
1.4	Referencial teórico.....	5
1.4.1	Biodiesel .....	5
1.4.2	Catalisadores para transesterificação.....	14
1.4.3	Hidróxidos duplos lamelares (HDL) .....	21
<b>2</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>33</b>
2.1	Reagentes.....	33
2.2	Caracterização dos óleos .....	34
2.3	Síntese dos materiais .....	35
2.3.1	Síntese dos hidróxidos duplos lamelares de Mg/Al .....	35
2.3.2	Síntese do hidróxido duplo lamelar de Ca/Al.....	36
2.3.3	Síntese do hidróxido duplo lamelar de Ca/Al intercalado com vinilbenzenossulfonato .....	37
2.4	Caracterização dos materiais .....	39
2.4.1	Difração de raios X no pó (DRXP) .....	39
2.4.2	Análise termogravimétrica acoplada a calorimetria exploratória diferencial e espectrometria de massas (TGA-DSC-MS).....	39
2.4.3	Espectrofotometria de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	39
2.4.4	Área superficial específica (BET) e volume de poros.....	40
2.4.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) .....	40
2.4.6	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) .....	40
2.4.7	Dessorção de CO <sub>2</sub> por programação de temperatura (TPD-CO <sub>2</sub> ) .....	41
2.4.8	Cálculo dos parâmetros cristalográficos.....	41
2.5	Testes catalíticos.....	42
2.5.1	Testes catalíticos com HDL de Mg/Al .....	42

2.5.2	Quantificação dos ésteres metílicos.....	43
2.5.3	Planejamento fatorial.....	45
2.5.4	Testes catalíticos com HDL de Ca/Al e Ca/Al modificado.....	46
2.5.5	Estudo cinético.....	48
2.5.6	Quantificação dos intermediários de reação.....	50
2.5.7	Testes de estabilidade catalítica com HDL de Mg/Al.....	51
2.5.8	Testes de estabilidade catalítica com HDL de Ca/Al.....	51
<b>3</b>	<b>MÉTODO MULTIVARIADO APLICADO NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE Mg-Al CALCINADOS COMO CATALISADORES.....</b>	<b>53</b>
3.1	Resultados e discussão.....	54
3.1.1	Caracterização do óleo de soja.....	54
3.1.2	Caracterização dos catalisadores.....	55
3.1.3	Estratégia de otimização do método multivariado.....	65
3.1.4	Estabilidade catalítica.....	70
3.2	Conclusões.....	76
<b>4</b>	<b>HIDROCALUMITA CALCINADA COMO CATALISADOR EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....</b>	<b>77</b>
4.1	Resultados e discussão.....	78
4.1.1	Caracterização do óleo da amêndoa da macaúba.....	78
4.1.2	Caracterização do catalisador.....	79
4.1.3	Testes catalíticos.....	87
4.1.4	Óxidos comerciais.....	92
4.1.5	Estabilidade catalítica.....	94
4.1.6	Lixiviação de metais no biodiesel.....	97
4.2	Conclusões.....	99
<b>5</b>	<b>HIDROCALUMITA INTERCALADA COM VINILBENZENOSSULFONATO E SEUS PRODUTOS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA APLICADOS COMO CATALISADORES PARA TRANSESTERIFICAÇÃO.....</b>	<b>100</b>
5.1	Resultados e discussão.....	101
5.1.1	Caracterização dos catalisadores.....	101
5.1.2	Testes catalíticos.....	112

5.2	Conclusões.....	116
5.3	Perspectivas .....	117
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>118</b>
	<b>APÊNDICE A – Análises de TPD-CO<sub>2</sub> para Ca<sub>2</sub>Al-VBS3 e Ca<sub>2</sub>Al-VBS4 .....</b>	<b>133</b>
	<b>APÊNDICE B – Artigos publicados .....</b>	<b>134</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia e a escassez dos recursos petrolíferos têm estimulado a busca por combustíveis renováveis e sustentáveis como alternativa aos combustíveis fósseis (SUAREZ et al., 2007). Também há fortes preocupações ambientais, visto que uma das principais causas para o aumento da temperatura no planeta tem sido apontada pelo uso dos combustíveis derivados de petróleo. As alterações climáticas são consideradas uma das maiores ameaças ambientais que o planeta tem enfrentado atualmente.

A utilização de fontes renováveis para a produção de energia surge como uma necessidade para garantir um desenvolvimento sustentável para a sociedade hoje e no futuro. Nesse sentido, a biomassa tem papel de destaque, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo.

O desafio também consiste em aumentar a diversidade da matriz energética dos países, diminuindo a sua dependência do petróleo. Uma alternativa ao diesel é o biodiesel, biocombustível de origem renovável, biodegradável e menos tóxico. O biodiesel pode substituir integralmente ou parcialmente o óleo diesel, pois estes são miscíveis, sendo frequente o uso de suas “blendas” (KNOTHE et al., 2005; ANP, 2015).

O biodiesel é sintetizado principalmente pela reação de transesterificação de triglicerídeo, de óleos vegetais ou gordura animal com álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático para formar os ésteres correspondentes e glicerina. Também é produzido pela esterificação de ácidos graxos livres. Os ésteres alquílicos formados são chamados de biodiesel (HELWANI et al., 2009).

A catálise homogênea é um processo consolidado industrialmente para produção do biodiesel, com destaque para o uso de metóxidos de metais alcalinos ( $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ ) como catalisadores. Esses possibilitam a obtenção de elevadas taxas de conversão, utilizando reações com baixas temperaturas e tempos inferiores a 1 h. Entretanto, apresentam o inconveniente de não serem recuperáveis, favorecerem as reações de saponificação e geram grandes volumes de efluentes aquosos para a extração do produto final, com possíveis impactos ao meio ambiente (REFAAT, 2011).

Os processos catalíticos heterogêneos oferecem algumas vantagens sobre os homogêneos clássicos como: menor corrosão de reatores, menor geração de rejeitos aquosos (água de lavagem), fácil separação por filtração ou centrifugação. Normalmente, as sínteses

envolvendo os catalisadores heterogêneos requerem condições mais drásticas de pressão, tempo e temperatura que utilizadas para os catalisadores homogêneos. A cinética menos favorecida, promovida pelos catalisadores heterogêneos, pode ser compensada pela possibilidade de reutilização dos mesmos (REFAAT, 2011; SINGH et al., 2014) e pela facilidade de separação e purificação do biodiesel. O uso de catalisadores heterogêneos permite simplificar o processo e reduzir os custos por meio da diminuição do número de operações no processo produtivo.

O processamento de óleos ácidos para produção de biodiesel tem sido estudado, pode ser realizado pela esterificação ou pela transesterificação. Na transesterificação desses óleos são utilizados catalisadores ácidos e, ou, básicos heterogêneos (LEE et al., 2009; REFAAT, 2011; SINGH et al., 2014).

Os catalisadores heterogêneos mais estudados para a transesterificação são os óxidos metálicos, entretanto, estes apresentam inconvenientes devido a sua fácil carbonatação e lixiviação parcial para o meio reacional. Dentre os óxidos metálicos básicos, os hidróxidos duplos lamelares (HDL) e seus derivados vem sendo estudados em diferentes sistemas catalíticos (CAVANI et al., 1991; VACCARI, 1999; HATTORI, 2004). Os compostos da família dos HDL, como, por exemplo, os do tipo das hidrotalcitas e das hidrocalumitas e seus produtos de decomposição térmica exibem propriedades interessantes que os permitem ser aplicados em reações de transesterificação, conforme foi investigado nesta tese.

## 1.1 Objetivos

Este trabalho teve como objetivos sintetizar hidróxidos duplos lamelares (HDL), caracterizá-los e avaliar o potencial de seus produtos de decomposição térmica como catalisadores para obtenção de biodiesel.

### 1.1.1 Objetivo específicos

Especificamente os objetivos deste trabalho foram:

- i. Sintetizar HDL dos sistemas MgAl-HDL e CaAl-HDL;
- ii. Caracterizar os HDL e seus produtos de decomposição térmica;
- iii. Testar os materiais produzidos como catalisadores em reações de transesterificação utilizando o óleo de soja comercial e o óleo da amêndoa da macaúba;
- iv. Avaliar a estabilidade dos catalisadores obtidos.

## 1.2 Relevância da pesquisa

A catálise básica homogênea é a mais utilizada industrialmente para a transesterificação, devido a vários fatores, tais como a baixa temperatura de reação e baixa pressão, conversão elevada e baixo custo. No entanto, a catálise heterogênea mostra algumas vantagens, como diminuição ou eliminação das lavagens pós-reação utilizadas para remoção e neutralização do catalisador do meio reacional, simplificando o processo. Além disso, o catalisador heterogêneo pode ser reciclado e reutilizado, conferindo maior sustentabilidade econômica ambiental ao processo.

O desafio atual é produzir catalisadores de custo não elevado que sejam tão eficientes quanto os homogêneos. No caso da produção de biodiesel por transesterificação, o anseio é sintetizar catalisadores quimicamente eficientes e que não se desativem facilmente, proporcionando um custo benefício ao processo, igual ou maior que os homogêneos.

Este trabalho apresenta um estudo sistemático de síntese e caracterização de materiais do tipo HDL (MgAl-HDL e CaAl-HDL) para serem usados como precursores de catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel. Além de se variar os cátions metálicos, variou-se também o ânion intercalado, chegando a um material do tipo CaAl-HDL intercalado com o VBS (vinilbenzenossulfonato).

Para o sistema MgAl-HDL, mais frequentemente reportado na literatura científica, foi feito um planejamento quimiométrico, obtendo-se as condições otimizadas para a metanólise do óleo de soja. Foram também estudados a influência de parâmetros da reação como o teor de umidade e o teor de ácidos graxos livres na conversão.

Uma contribuição relevante do trabalho foi a síntese dos materiais de CaAl-HDL e seus óxidos mistos derivados, materiais que são pouco estudados na literatura. Um estudo cinético deste catalisador para as rotas metálicas e etílicas, usando óleo de soja e de macaúba, permitiu avaliar diferenças significativas de desempenho, levando a constantes de velocidade distintas.

No sistema CaAl-HDL intercalado com o VBS, obteve-se um material de morfologia diferenciada, mas que apresentou uma menor atividade como catalisador. Os resultados são inéditos, uma vez que este material não foi, até o momento, descrito na literatura para uso catalítico.

Acredita-se que esta tese contribuiu para o estado da arte dos compostos de HDL e da síntese de biodiesel via catálise heterogênea, apresentando resultados promissores de interesse industrial, uma vez que estes catalisadores são eficientes e de baixo custo. Ressalta-se ainda que esta tese envolveu dois tópicos sistematicamente distintos: síntese de materiais e química de biocombustíveis, tornando este projeto bastante desafiador.

### 1.3 Estrutura da tese

Inicialmente foi feita uma investigação sobre a atividade catalítica de diversos derivados de compostos de intercalação em reações de transesterificação e, ou, de esterificação, como sistemas de ZnAl-HDL, CuCr-HDL, ZnCr-HDL, montmorilonita, laponita, sais lamelares de Cu, entre outros. Os testes preliminares mostraram que os produtos de decomposição térmica mais promissores para a reação de transesterificação são dos sistemas MgAl-HDL e CaAl-HDL.

Este trabalho está dividido da seguinte forma:

O Capítulo 1 é constituído de uma Introdução e Referencial Teórico, contendo os conceitos básicos para melhor compreensão dos objetivos e resultados alcançados.



No Capítulo 2 é apresentado o Material e os Métodos utilizados para síntese e caracterização dos precursores e dos catalisadores, assim como os testes catalíticos realizados.

No Capítulo 3 são apresentados os resultados com a hidrotalcita Mg-Al calcinada, no qual foi feito uma otimização dos parâmetros da reação de transesterificação.

O Capítulo 4 trata do estudo realizado com o composto do tipo da hidrocalumita Ca-Al calcinado, para tal foram utilizados óleo de soja refinado comercial e óleo da amêndoa da macaúba bruto.

No Capítulo 5, o composto do tipo da hidrocalumita Ca-Al foi modificado, sendo sintetizado com o vinilbenzenossulfonato (VBS) intercalado entre as lamelas, visando obter um catalisador com propriedades texturais diferenciadas.

## **1.4 Referencial Teórico**

### **1.4.1 Biodiesel**

Em 1895, o alemão Rudolf Christian Karl Diesel desenvolveu o motor Diesel, um pequeno motor que funcionou utilizando óleo de amendoim. Diesel afirmava que o motor poderia ser alimentado por óleos vegetais, sem adaptações. O alto custo de produção de óleos vegetais desta época foi um empecilho para utilização do motor Diesel. A abundância de petróleo no início do século XX e o baixo custo para refino de seu óleo fez com que os óleos vegetais fossem relegados para uso preferencial do óleo refinado de petróleo. Devido à sua grande disponibilidade no início do século XX e à sua alta densidade energética, o petróleo tornou-se a matéria-prima mais utilizada nos setores de transporte, agricultura e indústria química. Nessa época, os aspectos ambientais, que hoje privilegiam os combustíveis renováveis, não eram considerados importantes (KNOTHE et al., 2005; SILVA; FREITAS, 2008).

Atualmente, o crescente consumo de combustíveis e a escassez do petróleo têm levado os pesquisadores a buscarem combustíveis alternativos aos fósseis. Além disso, os combustíveis fósseis são grandes poluidores do ambiente, seja pela emissão de gases de efeito

estufa durante a combustão, pelo descarte de resíduos ou pelos derramamentos que eventualmente ocorrem no mar e no solo (SILVA; FREITAS, 2008). A hipótese de que as emissões de CO<sub>2</sub> influenciam o clima tem sido amplamente aceita. Os países têm estabelecido políticas de controle das emissões, como por exemplo, o Protocolo de Quioto (MOREIRA; GIOMETTI, 2008) e mais recentemente o Acordo de Paris (MIRANDA, 2015).

As energias renováveis são consideradas como alternativas às tradicionais fósseis, tanto pela sua disponibilidade quanto pelo menor impacto ambiental causado. O biodiesel é, pois, uma opção sob muitos pontos de vista, viável. O biodiesel tem as seguintes vantagens:

- Diversificação da matriz de combustíveis;
- Redução das importações de diesel de petróleo;
- Criação de emprego e renda, no Brasil: fixação das famílias no campo, ampliando de forma sustentável a agricultura local;
- Utilização de terras inadequadas para o plantio de gêneros alimentícios;
- Disponibilização de um combustível ambientalmente mais seguro;
- Biodegradável e pouco tóxico.

As maiores desvantagens do biodiesel são:

- Menor conteúdo energético que o diesel;
- Maior ponto de nuvem e ponto de fluidez;
- Maiores emissões de compostos NO<sub>x</sub>;
- Menor velocidade e potência do motor;
- Maior custo até o momento (DEMIRBAS, 2007).

Os biocombustíveis produzidos a partir de biomassa poluem menos que os combustíveis de origem fóssil, pois nos processos de produção e de combustão dos motores emitem menos compostos nocivos e tendem a ser mais limpos. O biodiesel, em comparação com o diesel de petróleo, emite em média 48% menos CO<sub>2</sub>, 47% menos material particulado e menos 67% de hidrocarbonetos. Além disso, com o uso do biodiesel não há emissão de enxofre (ANP, 2015).

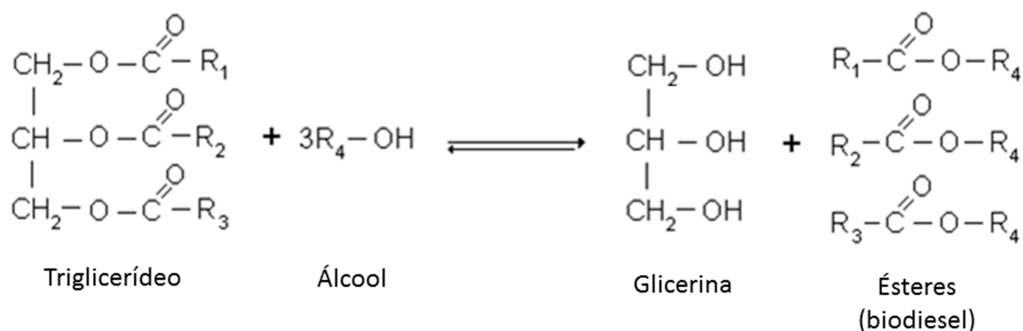
Em relação à emissão de CO<sub>2</sub>, a queima de biomassa pode ser considerada como menos poluente pois apesar de gerar CO<sub>2</sub>, este foi previamente absorvido pelas plantas as

quais foram utilizadas como matéria-prima para a produção do biocombustível. Assim, o balanço de CO<sub>2</sub> pode ser considerado teoricamente nulo (TILMAN et al., 2006; FARGIONE et al., 2008).

A primeira patente do que é conhecido hoje como o biodiesel, data do ano de 1937 e foi concedida a Charles Chavanne da Universidade de Bruxelas (patente número 422.877). O pesquisador relatou a possível utilização de ésteres etílicos derivados da transesterificação ácida do óleo de palma em motores. No entanto, apenas em 1988 o termo biodiesel foi usado pela primeira vez, quando mencionado em um manuscrito científico chinês (KNOTHE et al., 2006). No Brasil, o primeiro depósito de patente relacionada a biodiesel foi em 1980, pelo pesquisador Expedito José de Sá Parente (patente PI - 8007957) "Processo de Produção de Combustíveis a partir de Frutos ou Sementes Oleaginosas" (PARENTE, 2003).

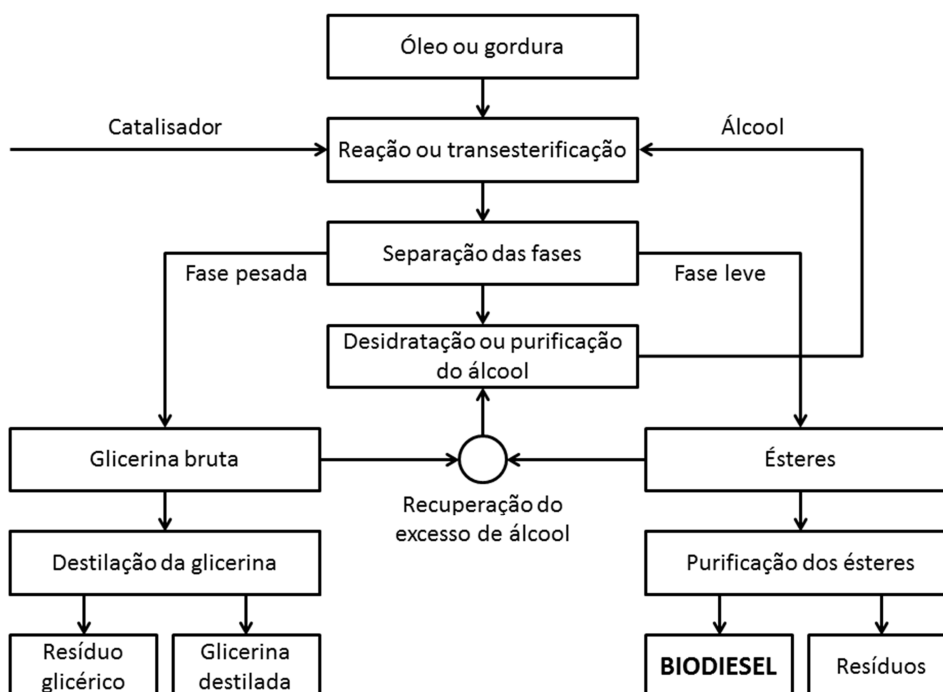
O biodiesel é definido pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM), como sendo mono ésteres alquílicos derivados de óleos vegetais e, ou, gordura animal, que são as matérias-primas mais utilizadas na sua produção. Os óleos vegetais são constituídos predominantemente de triglicerídeos (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). Óleos vegetais possuem alta viscosidade, o que causa alguns problemas se utilizado sem tratamento no motor, como combustão incompleta. Há algumas formas para solucionar isso, como a transesterificação, pirólise, diluição com combustível diesel derivado do petróleo convencional e microemulsificação. A transesterificação, também conhecida como alcólise é o método mais usado (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).

A reação de transesterificação é um processo reversível. Apesar da razão estequiométrica ser de uma molécula de triglicerídeos para três moléculas de álcool, um excesso de álcool é comumente usado para deslocar o equilíbrio para a formação de produtos (Figura 1.1). A reação de transesterificação pode ser processada por catálise ácida ou básica (PINTO et al., 2005), sendo a catálise básica preferencialmente utilizada por apresentar uma maior velocidade de reação (LOTTERO et al., 2005; SALVI; PANWAR, 2012).



**Figura 1.1** Representação da reação de transesterificação para produção de biodiesel.  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  e  $\text{R}_3$  é uma mistura de diversas cadeias de ácidos graxos (SILVA et al., 2012).

A separação de fases é uma etapa importante da produção de biodiesel. O processo de refino dos produtos gerados na sua produção pode ser tecnicamente difícil e pode elevar os custos de produção. O glicerol é um produto secundário da reação, para manter a competitividade do custo de produção, a remoção e a revenda deste produto é essencial. Para comercialização, a pureza do biodiesel deve estar de acordo com as especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o que nem sempre é facilmente atingido. As etapas de produção de biodiesel são apresentadas na Figura 1.2.

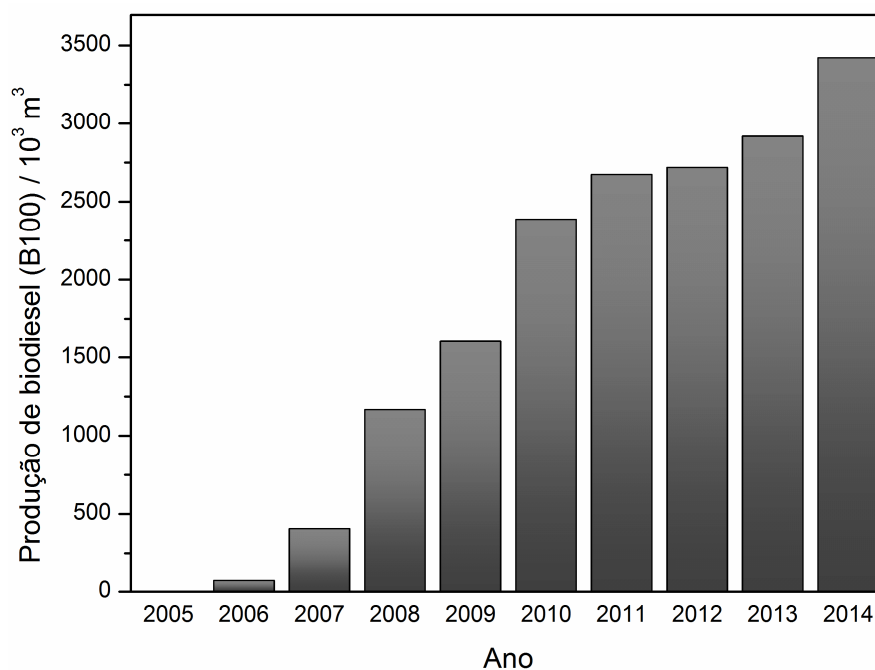


**Figura 1.2** Fluxograma da produção de biodiesel. Adaptado de (SILVA; FREITAS, 2008).

Apesar das características do biodiesel dependerem da matéria-prima e do álcool utilizado, o biodiesel tem propriedades físico-químicas semelhantes às do diesel de origem fóssil, como a viscosidade, o ponto de fulgor, o calor de combustão, podendo ser utilizado sem necessidade de modificações em motores do tipo diesel (MEHER et al., 2006), para teores máximo de até 20% nas blends com o diesel fóssil.

Em 2005, o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) criou o Programa Nacional de Agroenergia e o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) que estabelecia a produção de combustíveis a partir de fontes renováveis, sendo decretada a Lei 11.097, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. Em 2008, a adição de biodiesel ao diesel, passou a ser obrigatória, no teor de 2% de biodiesel na mistura biodiesel/diesel, chamado de B2. Esse percentual aumentou gradativamente e, atualmente, o percentual obrigatório de biodiesel ao óleo diesel é de 7% (B7) (RAMOS et al., 2011; ANDRÉ CREMONEZ et al., 2015). Teores maiores estão em fase de estudo pelo governo brasileiro.

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2014, de mais de 3 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 7,9 bilhões de litros. A Figura 1.3 mostra a evolução da produção de biodiesel no país (ANP, 2015).



**Figura 1.3** Evolução da produção de biodiesel (B100) anual no Brasil. Fonte: (ANP - 2015)

Nos últimos anos, o biodiesel foi produzido comercialmente em diversos países além do Brasil, sendo os países europeus os principais produtores e consumidores, com destaque para a Alemanha (FILHO et al., 2008). Nesses países, os percentuais de mistura biodiesel ao diesel variam de 2 a 30%. A Alemanha é a única que oferta biodiesel na forma B100 ao consumidor final, podendo ser utilizando na sua forma pura ou de blends (PARENTE, 2003).

No ano de 2010, os maiores produtores mundiais de biodiesel foram a Alemanha, Brasil, Argentina, França, Estados Unidos, Espanha, Itália e Indonésia. A Alemanha, França, Itália, Estados Unidos e Brasil são também grandes consumidores de biodiesel, sendo que para os três primeiros países atenderem a demanda interna foi necessário também importar biodiesel. Em contrapartida, a Argentina exporta quase toda a sua produção. No Brasil, a produção vem sendo suficiente para suprir a demanda do mercado interno (CARVALHO, 2012).

#### **1.4.1.1 Matérias-primas para produção de biodiesel**

É possível utilizar diversas matérias-primas na produção de biodiesel como, por exemplo, gordura animal, óleos vegetais novos ou reutilizados de diferentes plantas como palma, girassol, babaçu, macaúba, amendoim, pinhão manso, soja, algodão, entre outros (CÉSAR et al., 2015).

O custo de produção do biodiesel é muito variável, sendo a matéria-prima o item de maior peso seguido do processo utilizado. Além dos altos custos da matéria-prima para obtenção do biodiesel, o aumento na demanda por óleos para sua produção dificilmente poderá ser atendido pela soja ou outros cereais, devido à competição com os alimentos. Segundo especialistas, uma melhor produtividade de óleos vegetais é alcançada com o uso de palmáceas, que são mais viáveis para atender aos programas de biodiesel em larga escala com baixo impacto na produção de alimentos (SUAREZ et al., 2009).

De modo a garantir maior sustentabilidade, óleos não comestíveis que apresentam elevada produtividade têm sido preferencialmente utilizados para produção de biodiesel, em substituição aos óleos comestíveis, como, por exemplo, o óleo de soja. As palmáceas se destacam por produzirem entre 400 e 6.000 kg de óleo·ha<sup>-1</sup>, enquanto que para a soja estes valores são de 200 a 600 kg de óleo·ha<sup>-1</sup> (TICKELL, 2003; LOPES; STEIDLE NETO, 2011;

MUPPANENI et al., 2013). A Tabela 1.1 apresenta a produtividade das principais oleaginosas, potenciais para serem empregadas na produção de biodiesel.

**Tabela 1.1** Produtividade de óleo de algumas oleaginosas potenciais matérias-primas para produção de biodiesel.

Espécies	Origem do óleo	% de óleo	Meses de colheita	Produção de óleo (t·ha <sup>-1</sup> )
Palma ( <i>Elaeis guineensis</i> N.)	Amêndoa	26	12	3,0 – 6,0
Babaçu ( <i>Attalea speciosa</i> M.)	Amêndoa	66	12	0,4 – 0,8
Macaúba ( <i>Acrocomia aculeata</i> )	Fruto	40 – 65	5	0,4 – 6,0
Óleo de girassol ( <i>Helianthus annuus</i> )	Grão	38 – 48	3	0,5 – 1,5
Canola ( <i>Brassica campestris</i> )	Grão	40 – 48	3	0,5 – 0,9
Amendoim ( <i>Arachis hipogaea</i> )	Grão	40 – 50	3	0,6 – 0,8
Soja ( <i>Glycine max</i> )	Grão	17	3	0,2 – 0,6

Fonte: (Biocombustíveis - Brasil. Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica. Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República – NAE, 2005; CÉSAR et al., 2015).

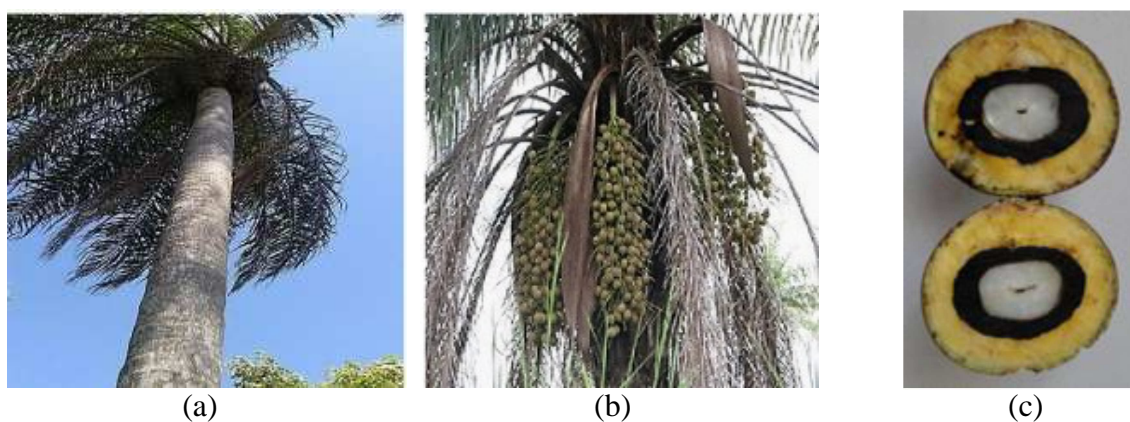
A macaúba tem recebido especial atenção devido à sua elevada produtividade de óleo, de 0,4 a 6 t·ha<sup>-1</sup>, sendo próxima da do óleo de palma. A polpa da macaúba possui 42% de óleo e a amêndoa 65% em massa (EVARISTO et al., 2016). O óleo de macaúba não tem tradição como produto alimentar e tem grande potencial para a produção de biodiesel (CÉSAR et al., 2015).

Dentre as várias palmáceas, a macaúba (Figura 1.4-a e Figura 1.4-b) se destaca como uma alternativa relevante também devido a sua robustez, baixa exigência edafo-climática e pluvial. A macaúba produz dois tipos de óleo do fruto, o da polpa, com predominância dos ácidos oleico (18:1), linoleico (18:2) e linolênico (18:3) e o da amêndoa, rico em ácidos linoleico (18:2) e láurico (12:0). O óleo da amêndoa é mais saturado e apresenta cadeias mais curtas que o da polpa, além de menor acidez (HIANE et al., 2005), sendo esse o óleo usado como objeto do presente estudo.

O óleo da polpa de macaúba tem a tendência de apresentar acidez elevada, devido à presença de enzimas naturais que catalisam a hidrólise dos triglicerídeos, originando ácidos graxos livres, que aumentam a acidez do óleo. Para evitar este comportamento é necessário um rígido controle pós-colheita do fruto, o que eleva o custo do óleo.

A espécie macaúba (*Acrocomia aculeata*) também conhecida como mucujá, mocujá, mocajá, macaúba, macaíba, macaiúva, bacaiúva, umbocaiúva, imbocaiá ou coco-de-espinho, é uma palmeira que atinge entre 10 a 15 m de altura, espinhosa. Está presente na América tropical e subtropical, desde sul do México e Antilhas, chegando até o sul do Brasil, Paraguai e Argentina, não sendo encontrada no Equador e no Peru (HENDERSON et al., 1995; SCARIOT, 1998).

Os frutos da macaúba são esféricos ou ligeiramente achatados, cada fruto contém uma semente envolvida por endocarpo duro e escuro com aproximadamente 3 mm de espessura (Figura 1.4-c). A frutificação ocorre durante todo o ano e os frutos amadurecem, principalmente, entre os meses de setembro e janeiro (HENDERSON et al., 1995; SCARIOT, 1998).



**Figura 1.4** (a) Árvore de macaúba, (b) Cachos da macaúba e (c) Corte transversal do coco (SILVA, 2013; CÉSAR et al., 2015).

Os óleos ácidos são mais baratos por já estarem degradados, uma grande vantagem econômica pode ser obtida por meio da utilização dessas matérias-primas. No entanto se essas forem utilizadas na produção de biodiesel via catálise homogênea, geram sabão ao invés do éster desejado. Uma alternativa é seu processamento via catálise heterogênea ou catálise ácida (HAAS et al., 2006).



#### 1.4.1.2 Álcoois e sua utilização na obtenção do biodiesel

O metanol é o álcool mais utilizado na produção de biodiesel por transesterificação, permitindo a separação espontânea dos ésteres metílicos da glicerina. Além disso, possui elevada reatividade, o que leva a altas conversões de ésteres em pouco de tempo de reação. Como desvantagens, possui alta toxicidade e é importado no Brasil. Além disso, o metanol geralmente provém de fontes fósseis, ou seja, não renováveis.

O etanol é um álcool também utilizado na produção de biodiesel com vantagens ambientais pois é pouco tóxico e renovável, já que a produção no Brasil provém da cana-de-açúcar. Como desvantagens, o etanol tem maior custo do que o metanol fora do Brasil. Além disso, o uso do etanol acarreta redução da velocidade da reação de transesterificação e pode dificultar a separação de fases, uma vez que este álcool pode atuar como co-solvente da fase glicerina e da fase biodiesel (DABDOUB et al., 2009).

O metanol e o etanol são imiscíveis em óleos vegetais, a mistura reacional do álcool com o óleo ocorre por meio de agitação, para que possa acontecer a transferência de massa, podendo, durante a reação, ocorrer a formação de emulsões. Quando se utiliza metanol, as emulsões se quebram facilmente, formando duas fases, glicerina (mais densa) e ésteres metílicos. Na rota etílica, essas emulsões são mais estáveis e de difícil separação e purificação dos ésteres formados (MEHER et al., 2006).

As emulsões acontecem, em parte, porque os mono- e diglicerídeos, intermediários de reação, tem grupos polares (hidroxila) e apolares (hidrocarbonetos) que se ligam entre si e formam as emulsões. Como esses intermediários estão em baixa concentração na reação, afetam muito pouco a rota metílica. No entanto, na rota etílica, o maior grupo apolar do etanol em relação ao metanol é responsável por estabilizar as emulsões (MEHER et al., 2006).

Outros álcoois também estão sendo investigados na síntese de biodiesel, como, por exemplo, o isopropanol, o butanol e o isoamílico. Apesar do uso de álcoois superiores poder acarretar um maior custo de produção do biodiesel, esses álcoois podem influenciar em diversas propriedades do combustível produzido, como, por exemplo, a maior lubricidade do biodiesel etílico em relação ao metílico, ou seja, o aumento da cadeia carbônica do álcool utilizado na síntese melhora a lubricidade do biodiesel produzido (KNOTHE, 2005, 2008; BEJAN et al., 2014).

A composição do óleo vegetal e o tipo de álcool utilizado acarretam substancialmente nas propriedades do biodiesel produzido. Cardoso *et al.* (2014) estudaram a transesterificação utilizando duas frações do óleo de palma, a oleína e a estearina, com diferentes álcoois, (metanol, etanol, isopropanol e benzílico), com o objetivo de avaliar as propriedades a frio, estabilidade térmica, densidade e viscosidade do biodiesel obtido. A fração da oleína era constituída por ácidos graxos C16:0 e a estearina de C18:0. Os ésteres benzílicos apresentaram a mais elevada estabilidade térmica, mas são inadequados como biodiesel, devido à sua alta viscosidade e densidade. Os ésteres isopropílicos estudados apresentaram viscosidade cinemática acima do limite de especificação europeia, que é mais restritiva. Os biocombustíveis produzidos com a oleína apresentaram melhores propriedades a frio, devido ao maior comprimento da cadeia do óleo em relação ao óleo esteárico (CARDOSO et al., 2014).

Silva *et al.* (2016) estudaram a transesterificação do óleo da amêndoa da macaúba utilizando diferentes álcoois (metanol, etanol, isopropanol e isobutanol). Uma menor conversão foi obtida pela rota isopropílica, enquanto conversões elevadas foram observadas com etanol, se comparado com metanol. Os ésteres obtidos, utilizando todos os álcoois estudados, estavam de acordo com as normas ASTM D6751 em relação à viscosidade cinemática, densidade e ponto de entupimento de filtro a frio. O biodiesel etílico apresentou maior lubricidade em relação ao uso do metanol e do isobutanol (SILVA et al., 2016).

Embora o Brasil seja o segundo maior produtor mundial de etanol (atrás apenas dos Estados Unidos), podendo levar à síntese de um biodiesel de origem totalmente renovável e ambientalmente mais correto do que a rota metílica, as indústrias brasileiras ainda utilizam predominantemente o metanol para a síntese do biodiesel (PINTO et al., 2005; VICHI; MANSOR, 2009; KOHLHEPP, 2010). Isso porque o etanol possui menor reatividade e seu uso industrial gera alguns problemas tecnológicos (PINTO et al., 2005).

#### **1.4.2 Catalisadores para transesterificação**

A catálise pode ser apresentada como o conjunto de processos que se tem para aumentar a velocidade das reações químicas. A catálise está presente em mais de 85% de

todos os processos industriais, representando ganhos de processos significativos (CIOLA, 1981; DUPONT, 2002).

Um catalisador é uma substância que, sem ser consumida durante a reação, aumenta sua velocidade. Ele atua “mostrando” um mecanismo alternativo para a reação, no qual a energia de ativação ( $E_a$ ) é menor que a do mecanismo convencional ou não catalisado. O catalisador usualmente atua formando ligações químicas com um ou mais reagentes e facilitando a sua conversão em produtos (CIOLA, 1981).

Quando o catalisador e os reagentes estiverem presentes em uma mesma fase, a catálise é denominada de homogênea. Na catálise heterogênea, o catalisador está em uma fase diferente dos reagentes e os produtos da reação. Normalmente, a catálise heterogênea ocorre como resultado da transformação de moléculas na interface sólida (o catalisador) – fase gasosa ou líquida (reagentes e produtos). A reação se desenvolve sobre pontos específicos da superfície do sólido, chamados de sítios catalíticos. A velocidade da reação, em casos ideais, é diretamente proporcional ao número desses sítios, que crescem com o aumento da área superficial específica do catalisador (CIOLA, 1981).

Em reações de transesterificação para produção de biodiesel, foco deste trabalho, os catalisadores mais utilizados industrialmente são os hidróxidos alcalinos e os alcóxidos, que promovem a catálise básica homogênea. Entretanto, estes catalisadores precisam ser retirados do meio reacional ao final do processo, através de lavagens sucessivas gerando grande volume de água residual, que precisa ser tratada para descarte no ambiente natural. A recuperação do catalisador também é inviável tecnicamente na catálise homogênea.

#### **1.4.2.1 Catalisadores heterogêneos**

Os processos que utilizam catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel, em geral, possuem etapas mais simples de separação do catalisador por filtração ou centrifugação e purificação de produtos. Diferentemente do que ocorre com a catálise homogênea, as lavagens com água são inexistentes ou ocorrem em pequena extensão, já que não há etapa de neutralização, gerando menor quantidade de resíduos (SERIO, DI et al., 2007).

Muitos catalisadores homogêneos são difíceis de serem removidos ao término da reação e muitas vezes são considerados produtos residuais (ARENDS et al., 2007).

A catálise homogênea tradicional não permite o uso de matérias-primas com acidez maior do que 0,5% m/m e devem ser anidras, porque a presença de água leva a formação de ácidos graxos livres (AGL) por hidrólise dos triglicerídeos. Os ácidos graxos, ao reagirem com os metais das espécies catalíticas (base ou alcóxido) formam sabões, que são indesejáveis, gerando emulsões e dificultando a separação de fase (SERIO, DI et al., 2007). A possibilidade de utilização de matérias-primas ácidas, menos nobres e, portanto, de menor custo no mercado, pode reduzir os custos de produção do biodiesel, mas requer um processamento diferenciado.

Um eficiente catalisador heterogêneo pode ser a melhor alternativa para a conversão de óleos ácidos em biodiesel, pois pode ser facilmente separado, reciclado e ser reutilizado por longos períodos, evitando a indesejável saponificação (VICENTE et al., 2004; LESTARI et al., 2009). No entanto, existem dificuldades que precisam ser superadas, como a cinética bem mais lenta. Isto ocorre porque os reagentes precisam ser inicialmente adsorvidos à superfície dos catalisadores, onde acontece a reação com formação dos produtos, também adsorvidos nos sítios ativos. Posteriormente ocorre a dessorção, seguida da difusão dos produtos. Todas essas etapas demandam mais tempo quando, comparadas à catálise homogênea, em que a acessibilidade dos reagentes ao catalisador é superior à que ocorre na catálise heterogênea. Vale ressaltar que muitos catalisadores considerados heterogêneos lixiviam no meio reacional e desativam após poucos ciclos de reação, demandando algum tipo de tratamento para serem reutilizados.

Os catalisadores sólidos básicos geralmente são mais ativos na transesterificação do que os ácidos. Em contrapartida, sólidos ácidos podem além de transesterificar os triglicerídeos, também esterificar os AGL presentes (LEE, A. F. et al., 2014).

Os catalisadores heterogêneos sólidos mais estudados para a síntese de biodiesel são os óxidos metálicos alcalinos, óxidos alcalinos terrosos, óxidos metálicos suportados, óxidos de terras raras, zeólitas, argilas, entre outros (HATTORI, 2004; REFAAT, 2011; BORGES; DÍAZ, 2012). Os óxidos alcalino-terrosos (BaO, SrO, CaO e MgO) têm apresentado maior atividade catalítica do que seus respectivos hidróxidos alcalinos (HATTORI et al., 2000).

Os óxidos metálicos têm sido extensivamente pesquisados como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel (LEE et al., 2009; Di SERIO et al., 2008). Esses

materiais são interessantes por serem de simples preparação, relativamente estáveis, viáveis comercialmente, apresentando bons resultados nas reações de transesterificação (DI-SERIO et al., 2008; LEE et al., 2009). Os óxidos que têm sido mais utilizados são óxido de zircônio, de titânio, de magnésio, de cálcio, de zinco, entre outros (LAM et al., 2010).

Os óxidos formados com metais alcalinos são potencialmente fortes, mas, de forma geral, muito reativos para serem manipulados, apenas  $\text{Li}_2\text{O}$  é um catalisador básico sólido viável, entretanto sua síntese é de custo elevado (ZHANG et al., 1994; CORTES-CONCEPCION et al., 2010). Após tratamento com altas temperaturas, os óxidos alcalino-terrosos apresentaram força básica na seguinte ordem  $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO} > \text{MgO}$  (HATTORI et al., 2000).

O SrO apresenta alta atividade na transesterificação, mas é solúvel no meio reacional, sendo a catálise considerada homogênea (GRYGLEWICZ, 1999; GRANADOS et al., 2007). Além disso, o SrO precisa ser tratado em elevadas temperaturas (acima de  $1000^\circ\text{C}$ ) para que possa ser retirado o  $\text{CO}_3^{2-}$  presente em sua superfície. Esta temperatura é considerada alta quando comparado com os tratamentos realizados com o CaO e MgO (LEE, H. et al., 2014).

O BaO não é considerado adequado para a reação de transesterificação, por ser nocivo à saúde humana e ser solúvel em metanol (LIU et al., 2007). O MgO tem baixa atividade na transesterificação de óleos vegetais em relação aos demais óxidos (ANTUNES et al., 2008).

O CaO é o óxido metálico mais frequentemente utilizado como catalisador na síntese de biodiesel, provavelmente devido ao seu menor preço, menor toxicidade e alta disponibilidade (LIU et al., 2008; LEE et al., 2009). Ele pode ser sintetizado a partir de fontes baratas como calcário e do hidróxido de cálcio. Além disso, o CaO pode ser obtido a partir de resíduos constituídos de carbonato de cálcio, como por exemplo, conchas de moluscos, cascas de ovos de galinha, entre outros (VIRIYA-EMPIKUL et al., 2010; JAZIE et al., 2012). O CaO tem força básica relativamente alta e baixa solubilidade em metanol (ZABETI et al., 2009). A sua manipulação é fácil em comparação com KOH (SAKAI et al., 2009).

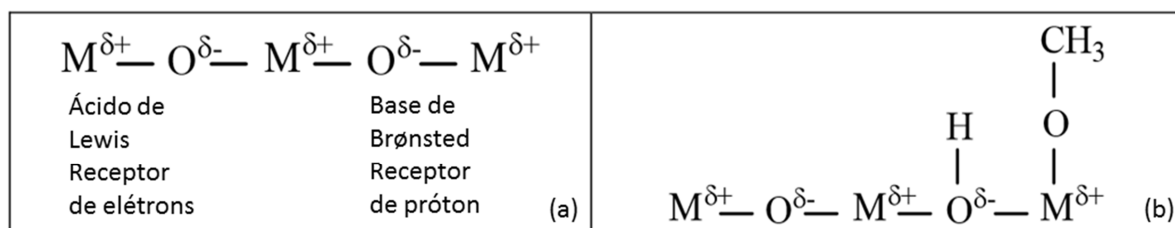
Os óxidos metálicos também podem ser dopados com cátions metálicos, para alterar sua força básica e conseqüentemente sua ação catalítica (MACLEOD et al., 2008). Trabalhos na literatura científica mostram dopagens com K, Li, entre outros elementos, para aumentar a basicidade do catalisador (CASTRO et al., 2012; TEIXEIRA et al., 2013).

A Tabela 1.2 apresenta alguns trabalhos na literatura que utilizaram catalisadores básicos na transesterificação de óleos vegetais.

**Tabela 1.2** Condições de reação de transesterificação de óleo vegetal utilizando diferentes óxidos metálicos

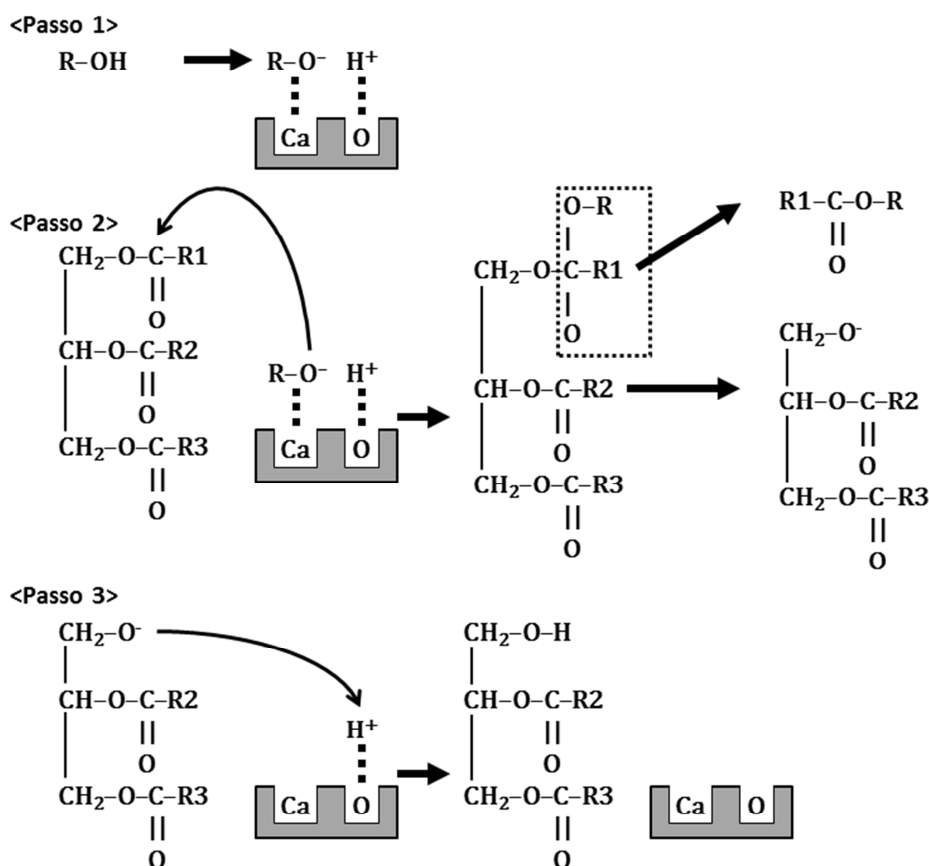
Catalisador	Matéria-prima	Tempo de reação e porcentagem de catalisador	Temperatura e Pressão da reação	% Conversão ou % Rendimento	Referência
CaO / Carangueijo	Óleo de palma	2,5 h - 5%	65°C - atmosférica	C = 98,8%	(BOEY et al., 2009)
CaO / Ovo de galinha	Óleo de palma	2 h - 10%	60°C - atmosférica	R = 95%	(VIRIYA-EMPIKUL et al., 2010)
CaO / Ovo de galinha	Óleo de mostarda	3 h - 3%	60°C - atmosférica	R = 96%	(JAZIE et al., 2012)
CaO·ZnO	Óleo de palma	3 h - 10%	60°C - 1 atm	C = > 94%	(NGAMCHARUSSRIVICHAI et al., 2008)
K <sub>2</sub> O	Óleo de girassol	8 h - 15%	70°C - atmosférica	C = 87,5%	(KOTWAL et al., 2009)
MgCaO	Butanoato de etila	3 h - 2,5%	60°C - atmosférica	R = 92%	(ALBUQUERQUE et al., 2008)
MgO	Óleo de soja	7 h - 5%	130°C - auto gerada	R = 82%	(ANTUNES et al., 2008)
MgO	Óleo de colza	0,25 h - 5%	200°C - 49 atm	C = 80%	(XU et al., 2010)
SrO	Óleo de soja	0,5 h - 3%	70°C - atmosférica	R = 95%	(LIU et al., 2007)
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óleo de palma	3 h - 10%	60°C - atmosférica	C = 94%	(BENJAPORNKULAPHONG et al., 2009)
LiNO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óleo de palma	3 h - 10%	60°C - atmosférica	C = 93%	(BENJAPORNKULAPHONG et al., 2009)
ZnO/Ba	Óleo de soja	1 h - 6%	65°C - atmosférica	95,8%	(XIE; YANG, 2007)
Ca/MgAlO	Acetato de metila	0,25 h - 4%	50°C - atmosférica	C = 85%	(CASTRO et al., 2014)
KI/MgAlO	Óleo de soja	8 h - 5%	70°C - atmosférica	C = > 90%	(TANTIRUNGROTECHAI et al., 2010)

A estrutura dos óxidos metálicos é constituída por cátions metálicos (ácido de Lewis) e por íons de oxigênio negativos (base de Brønsted), conforme ilustrado na Figura 1.5-a. Na transesterificação, os óxidos fornecem sítios de adsorção do metanol, em que as ligações O-H são facilmente quebradas em ânions metóxido e cátions de hidrogênio (Figura 1.5-b). Assim, ânions metóxido reagem com moléculas de triglicerídeos para formar os ésteres metílicos dos ácidos graxos correspondentes (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDRIET, 2003; ZABETI et al., 2009).



**Figura 1.5** (a) Estrutura da superfície dos óxidos metálicos, (b) superfície do óxido com metanol adsorvido (REFAAT, 2011).

Um esquema do mecanismo de transesterificação de um triglicerídeo utilizando um catalisador básico sólido é apresentado na Figura 1.6. O passo 1 descreve a adsorção de um álcool em um sítio catalítico. A espécie adsorvida reage com uma molécula de triglicerídeo para formar um intermediário, passo 2, que irá se decompor em um éster e diglicerídeo. Por fim, o oxigênio do ânion diglicerídeo “ataca” o próton ligado à base, regenerando-a, passo 3. O ciclo se repete com o diglicerídeo e então com o monoglicerídeo, até a formação final do glicerol, um tri-álcool, liberando mais duas moléculas de ésteres (biodiesel).



**Figura 1.6** Esquema proposto para transesterificação de um triglicerídeo utilizando um catalisador sólido básico. Adaptado de (KOUZU et al., 2008).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são precursores de óxidos mistos e têm sido utilizados como catalisadores em diversas reações. Estudos mostram que a presença de um segundo metal na composição dos óxidos é capaz de influenciar nas suas propriedades básicas, intensificando-as (DI-COSIMO; DÍEZ; XU; et al., 1998; LEE, H. et al., 2014). A basicidade e acidez do catalisador podem ser ajustadas através do tipo de metal, valência e composição. Os produtos de decomposição térmica dos HDL também são atraentes para a catálise por apresentarem altos valores de área superficial específica e composição diferenciada capaz de permitir uma boa atividade catalítica (VALENTE et al., 2010).



### 1.4.3 Hidróxidos duplos lamelares (HDL)

Segundo a literatura, a primeira utilização de uma argila como catalisador foi antes do ano de 1915. Foram utilizadas esmectitas para craqueamento de petróleo, processo conhecido como “*cracking Houdry*” (VACCARI, 1999). As argilas formam um grande subconjunto de catalisadores, usadas em particular como catalisadores heterogêneos.

As argilas podem ser divididas em dois principais grupos: catiônicas e aniônicas. As catiônicas são mais frequentemente encontradas na natureza, já as aniônicas são menos frequentes na forma natural, mas relativamente simples de sintetizar. Os HDL são compostos que são encontrados nas argilas aniônicas, com cátions divalentes e trivalentes nas suas lamelas e espécies aniônicas em seu domínio interlamelar (VACCARI, 1998, 1999).

A hidrotalcita é um mineral que contém principalmente hidróxido duplo de magnésio e alumínio com ânions  $\text{CO}_3^{2-}$  intercalados entre as lamelas. Esses hidróxidos quando sintetizados em laboratórios são chamados de compostos do tipo da hidrotalcita devido a semelhança química e estrutural desses materiais com o mineral hidrotalcita. Os compostos do tipo da hidrotalcita também são conhecidos como hidróxidos duplos lamelares (HDL) (CREPALDI; VALIM, 1998). O termo “hidróxido duplo lamelar” (HDL) tem sido o mais utilizado na literatura. Esses materiais também são conhecidos como compostos do tipo da piroaurita, sais duplos lamelares, hidróxidos metálicos mistos, argilas aniônicas entre outros (ROY, DE et al., 1992; CREPALDI; VALIM, 1998).

A primeira descoberta de um mineral da família dos HDL foi da hidrotalcita  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ . A hidrotalcita leva esse nome devido ao seu teor de  $\text{H}_2\text{O}$  (hidro) e também a sua semelhança com talco (*talc-ite*). A estrutura e as propriedades dos HDL não haviam sido totalmente caracterizadas até 1960, quando Allmann e Taylor determinaram a estrutura do pó por difração de raios X da piroaurita e esjogrenita (ALLMANN et al., 1962; TAYLOR, 1973).

Miyata *et al.* publicaram em 1971 o primeiro artigo científico sobre HDL. Eles utilizaram HDL em catálise básica (MIYATA et al., 1971).

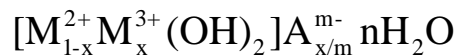
Os HDL são materiais funcionais, que têm sido utilizados em diversas aplicações, a saber:

- Adsorventes industriais;

- Aditivos para polímeros;
- Medicinais;
- Componentes de cimento;
- Retardantes de chama;
- Preparação de eletrodos modificados;
- Catalisadores ou precursores de óxidos mistos para diversas aplicações catalíticas;
- Suporte catalítico ou precursores de suportes; etc (LI; DUAN, 2006).

### 1.4.3.1 Estrutura dos HDL

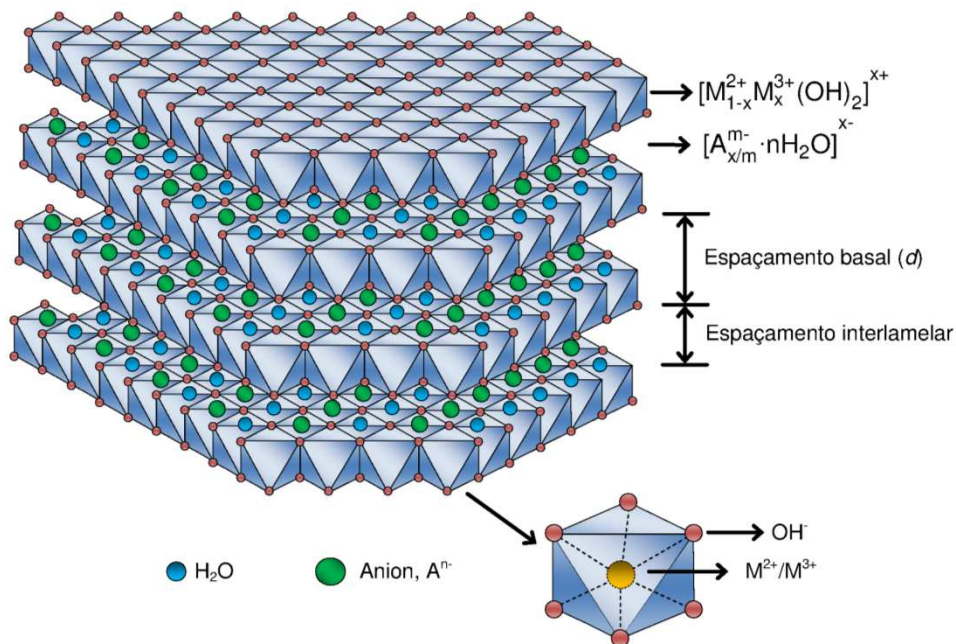
Os HDL apresentam a seguinte fórmula geral:



Em que  $M^{2+}$  representa os cátions metálicos divalentes (geralmente Mg, Fe, Co, Ni ou Zn),  $M^{3+}$  os cátions trivalentes (Al, Cr, Mn, Fe, Co ou Ni),  $A^{m-}$  são os ânions com  $m^-$  cargas negativas (NEWMAN; JONES, 1998; VACCARI, 1998; CREPALDI; VALIM, 1998). O valor de  $x$  representa a razão  $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$  que pode variar entre 0,14 a 0,50 com a formação de HDL com razão  $M^{2+}/M^{3+}$  variando entre 1 e 6 (ROY, et al., 1992).

A Figura 1.7 mostra uma representação esquemática da estrutura de um HDL. Os HDL apresentam uma estrutura derivada da brucita, pois as lamelas da hidrotalcita têm o mesmo tipo de estrutura. Na brucita, mineral de fórmula  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , os cátions magnésio estão localizados no centro de octaedros, coordenados por seis ânions hidroxila em seus vértices. Os octaedros compartilham suas arestas formando camadas planas e neutras, que são mantidas juntas por ligações de hidrogênio. Quando, na estrutura do tipo da brucita, cátions bivalentes são isomorficamente substituídos por cátions trivalentes, a lamela passa a apresentar uma carga residual positiva. A presença de lamelas positivamente carregadas implica na intercalação de um número adequado de ânions para manter a eletroneutralidade do sistema. Os ânions, juntamente com moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  entre as lamelas, promovem o empilhamento das camadas do hidróxido duplo com um domínio interlamelar pouco ordenado. Na estrutura dos HDL, as lamelas são mantidas juntas não apenas por ligações de hidrogênio, como no

caso da brucita, mas pela atração eletrostática entre as lamelas positivamente carregadas e os ânions interlamelares (CUNHA et al., 2010). Desse modo, a razão  $M^{2+}/M^{3+}$  determina a densidade da carga nas lamelas que, por sua vez, determina a quantidade de ânions presentes na região interlamelar e tem grande influência sobre as propriedades do material, como cristalinidade e a capacidade de troca iônica.



**Figura 1.7** Representação esquemática da estrutura do HDL (TRONTO et al., 2013).

As principais características que descrevem um HDL são: a natureza e a proporção dos cátions que compõem as lamelas, a natureza e a posição dos ânions interlamelares e o tipo de empilhamento das lamelas.

Uma grande variedade de HDL pode ser sintetizada por meio da combinação de diferentes cátions ( $M^{2+}$  e  $M^{3+}$ ), além da razão  $M^{2+}/M^{3+}$ . Os cátions metálicos devem ter coordenação octaédrica, estando em uma faixa de raio iônico entre 0,50 e 0,74 Å. Cátions maiores como, o  $Ca^{2+}$  podem fazer parte da estrutura de um HDL, no entanto, o ambiente octaédrico se torna instável, resultando em uma coordenação 6+1 com os cátions descentralizados em relação ao plano médio das lamelas, como no caso da hidrocalumita (VIEILLE; ROUSSELOT; et al., 2003). A Tabela 1.3 mostra as possíveis combinações de cátions na formação de HDL, representadas por um “x”.

**Tabela 1.3** Possíveis combinações de cátions divalentes e trivalentes na constituição de HDL. Adaptado de (CREPALDI; VALIM, 1998)

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

\*monovalente \*\*tetraivalente

O termo hidróxido duplo lamelar permite supor que apenas dois cátions podem estar presentes nas lamelas. No entanto, o que é imprescindível para a formação de um HDL é a presença de cátions divalentes e trivalentes na mesma lamela (CREPALDI; VALIM, 1998). É possível sintetizar HDL com mais de um cátion divalente ou trivalente, como, por exemplo HDL de Cu-Zn-Al (CHANG et al., 2011), Cu-Zn-Co-Al (MORPURGO et al., 1994), etc.

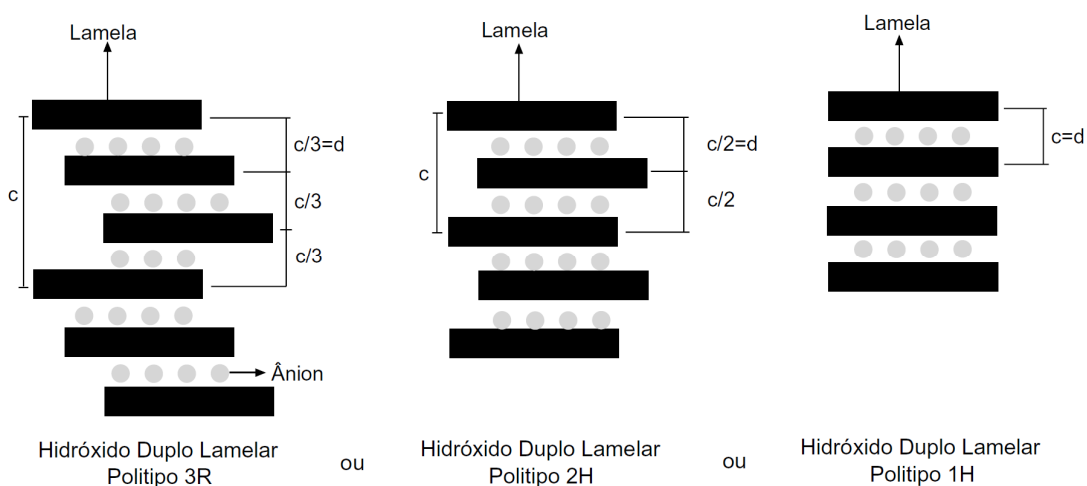
O ânion de compensação também pode ser variado, como os ânions inorgânicos  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , orgânicos como oxalatos ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), carboxilatos, porfirinas, tensoativos, polioxometalatos, polímeros, entre outros (NEWMAN; JONES, 1998; CREPALDI; VALIM, 1998). Propriedades como espaçamento basal e basicidade são influenciadas pela natureza do ânion (CONSTANTINO; PINNAVAIA, 1995).

Miyata estudou a propriedade de troca iônica em HDL e sugere que a sequência de maior estabilização de ânions entre as lamelas é a seguinte:  $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$ . Devido a alta afinidade dos HDL por  $\text{CO}_3^{2-}$ , este deve ser excluído durante a síntese

em que se deseja intercalar outro ânion (MIYATA, 1983). Os ânions e as moléculas de H<sub>2</sub>O estão dispostos de forma desordenada no espaço lamelar, sendo livres para se moverem, por isso, o domínio interlamelar dos HDL é considerado como estado quase líquido (CREPALDI; VALIM, 1998). Devido a esta característica os HDL possuem a importante propriedade de troca aniônica. De forma geral, a presença de mais um tipo de ânion durante a síntese leva à competição entre esses ânions; o ânion que tiver maior capacidade de estabilizar o sistema e, ou, estiver em maior quantidade será preferencialmente intercalado em detrimento ao outro ânion (TRONTO et al., 2013).

As lamelas dos HDL podem ser empilhadas de acordo com simetrias diferentes: hexagonal (2H) ou romboédrica (3R). Quando os átomos de uma das lamelas não coincidem exatamente com os átomos de lamela subsequente, mas sim com os átomos da terceira lamela na sequência, a simetria é romboédrica. Na simetria hexagonal, os átomos de uma lamela coincidem com os átomos da segunda lamela na sequência (KHAN; O'HARE, 2002).

A simetria 3R é a mais comum de se encontrar em HDL de ocorrência natural. A simetria 2H é associada à formação de HDL em alta temperatura e pressões, simetria muito rara. Existe ainda uma terceira simetria, 1H, em que os átomos de uma lamela coincidem com os átomos da lamela subsequente (Figura 1.8). Essa simetria é associada a HDL altamente hidratados, geralmente intercalados com ânions sulfato. A simetria deste tipo de material é bastante rara (CREPALDI; VALIM, 1998).

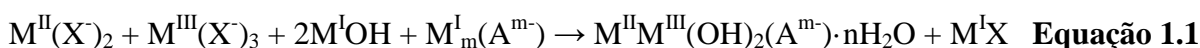


**Figura 1.8** Esquema representado as simetrias 3R, 2H e 1H para os HDL. Adaptado de (CREPALDI; VALIM, 1998).

### 1.4.3.2 Métodos de síntese

Os HDL podem ser sintetizados por métodos diretos ou indiretos. Os métodos de síntese direta são: coprecipitação, método sal-óxido, método sol-gel, síntese hidrotérmica, hidrólise da uréia e preparação eletroquímica (CREPALDI; VALIM, 1998; FORANO et al., 2006). Os métodos indiretos estão relacionados com a substituição dos ânions interlamelares. Esses métodos são: troca aniônica simples, troca iônica em meio ácido, troca aniônica por regeneração lamelar (CREPALDI; VALIM, 1998; BENÍCIO et al., 2015) e troca aniônica em fase dupla (CREPALDI et al., 1999).

A coprecipitação a pH variável ou constante é o método mais utilizado para síntese de HDL (CREPALDI et al., 2000). A reação que ocorre quando se utiliza esse método é (Equação 1.1):



Em que:

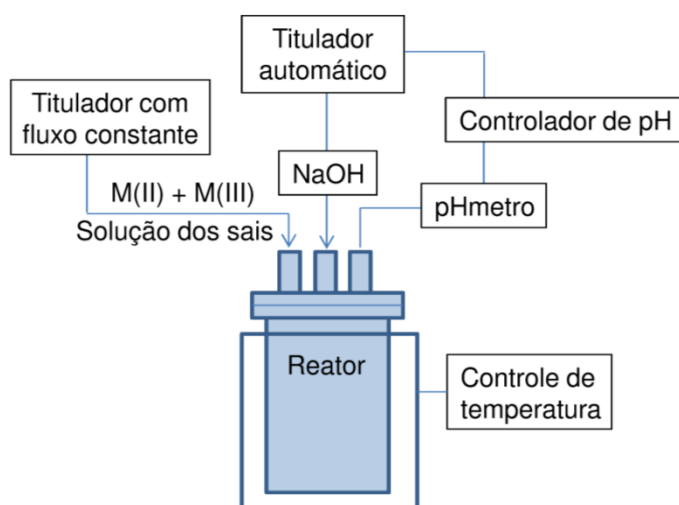
$M^I$  = cátion monovalente ( $K^+$  ou  $Na^+$ )

$M^{II}$  = cátion divalente

$A^{m-}$  = ânions a ser intercalado

No método de coprecipitação, também conhecido como método sal-base, uma solução contendo os cátions  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  é adicionada sobre uma solução contendo o ânion a ser intercalado. Quando o pH não é constante, juntamente com o ânion a ser intercalado é adicionado o  $M^+OH$ , método chamado de *coprecipitação a pH decrescente* (REICHLE, 1986a). Além disso, o método de coprecipitação também pode ser realizado em pH crescente, menos usual, a *coprecipitação a pH crescente* consiste na adição de uma solução alcalina contendo o ânion a ser intercalado sobre a solução contendo os cátions (CAVANI et al., 1991).

No método da coprecipitação a pH constante, a base é adicionada ao mesmo tempo que os cátions, de forma a manter o pH constante durante a síntese. Para isso, usualmente é utilizado um titulador automático (Figura 1.9).



**Figura 1.9** Esquema de aparato experimental para síntese por coprecipitação a pH constante. Adaptado de (CREPALDI; VALIM, 1998).

Alguns parâmetros da síntese devem ser controlados: a velocidade de adição e a concentração dos cátions, o pH da suspensão formada, o grau de agitação (geralmente vigoroso), a temperatura e, em alguns casos, a atmosfera da síntese. Além disso, a temperatura do tratamento hidrotérmico e secagem podem influenciar na formação do HDL.

Na síntese dos HDL, a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intercalado deve ser levada em consideração, quanto maior a capacidade de estabilização, mais facilmente o HDL será formado.

### 1.4.3.3 Compostos obtidos pela decomposição térmica dos HDL

Os produtos derivados da decomposição térmica dos HDL têm sido muito empregados como catalisadores heterogêneos (CHOUDARY et al., 1999; ZHANG et al., 2008; PAVEL et al., 2012) básicos em diversas reações, como, por exemplo, condensação de Knoevenagel, adição de Michael, condensações aldólicas e de Claisen-Schmidt (ZHANG et al., 2008; XU et al., 2011; FAN et al., 2014) epoxidação, desidrogenação (PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2007) e transesterificação de óleos vegetais (HÁJEK et al., 2015).

As propriedades dos derivados de decomposição térmica dos HDL são dependentes dos tratamentos térmicos realizados (DEBECKER et al., 2009; NAVAJAS et al., 2010). Os HDL sem calcinação prévia exibem propriedades básicas fracas, possivelmente porque as moléculas de água adsorvidas na superfície dificultam o acesso aos sítios básicos (TURCO et al., 2004). Alguns estudos mostraram que HDL sem calcinação são inativos em reações de condensação Claisen-Schmidt, sendo necessário um tratamento térmico adequado para a ativação destes HDL (GUIDA et al., 1997). Os óxidos mistos obtidos pela calcinação de HDL geralmente exibem propriedades básicas mais fortes que os HDL não calcinados (VACCARI, 1998; LI et al., 2005).

Os óxidos mistos, formados após a calcinação dos HDL, apresentam algumas propriedades interessantes, tais como: elevada área superficial específica e o efeito sinérgico entre os elementos (o que favorece o desenvolvimento de propriedades básicas) (VACCARI, 1998). Além disso, esses materiais mostram-se interessantes por apresentarem síntese fácil e rápida, baixo custo e também baixa toxicidade.

A estrutura e as propriedades superficiais desses derivados dependem, além das condições empregadas no processo de calcinação, da composição química e do método de síntese utilizados na produção dos HDL (DI-COSIMO; DÍEZ; XU; et al., 1998). Di-Cosimo *et al.* (1998) estudaram a basicidade de óxidos mistos derivados da calcinação de HDL de Mg/Al e relata que o caráter básico pode ser atribuído aos grupos hidroxilas (-OH), pares ácido-base de Lewis ( $M^{n+}-O^{2-}$ ) e ânions  $O^{2-}$  de baixa coordenação que estão localizados nas bordas e quinas dos cristalitos (DI-COSIMO; DÍEZ; APESTEGUÍA, 1998). A basicidade pode ser alterada pela variação da razão entre os cátions  $M^{II}/M^{III}$ . Esta variação gera mudanças estruturais que ocasionam a redistribuição dos sítios ácido-base (DÍEZ et al., 2008).

A calcinação de materiais do tipo da hidrotalcita ( $MgAl-CO_3$ ) pode causar o colapso da estrutura lamelar pela eliminação de  $H_2O$  e  $CO_3^{2-}$  formando oxi-hidróxidos e, ou, óxidos mistos (CREPALDI; VALIM, 1998). Os HDL calcinados apresentam uma estrutura química homogeneamente dispersa, em que os oxi-hidróxidos e, ou, óxidos mistos formados apresentam geralmente área superficial específica entre 50 a 200  $m^2 \cdot g^{-1}$ , tamanho de cristalito de aproximadamente 10 nm e forte basicidade (CAVANI et al., 1991; DI-COSIMO; DÍEZ; XU; et al., 1998). Em temperaturas superiores a 800°C há a segregação de fases, formando, de



maneira irreversível, as fases espinélio  $MgAl_2O_4$  e  $MgO$ , que podem ser de fácil identificação utilizando-se a difração de raios X no pó (VACCARI, 1998).

Os HDL de  $Mg/Al$  e  $Zn/Al$  podem ter a sua estrutura lamelar reconstruída após o colapso ocasionado pela calcinação, se colocados em contato com  $H_2O$  e ânions adequados. Uma propriedade conhecida como “efeito memória”. O efeito depende da temperatura de calcinação que o HDL foi submetido: altas temperaturas diminuem a capacidade de regeneração, sendo que a fase espinélio não pode ser regenerada a estrutura lamelar (CAVANI et al., 1991). Essa propriedade faz com que seja possível intercalar ânions específicos no espaço interlamelar, como, por exemplo,  $OH^-$ . Esses HDL possuem sítios básicos de Brønsted que são eficientes para catalisar um grande número de reações orgânicas, tais como: condensação aldólica de cetonas e aldeídos, condensação de Knoevenagel de Claisen–Schmidt e adição de Michael (PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2007). Após calcinação seguida de reidratação, os HDL foram utilizados em condensações aldólicas (RAO et al., 1998; ABELLO et al., 2005) e em reações de transesterificação (REYERO et al., 2013).

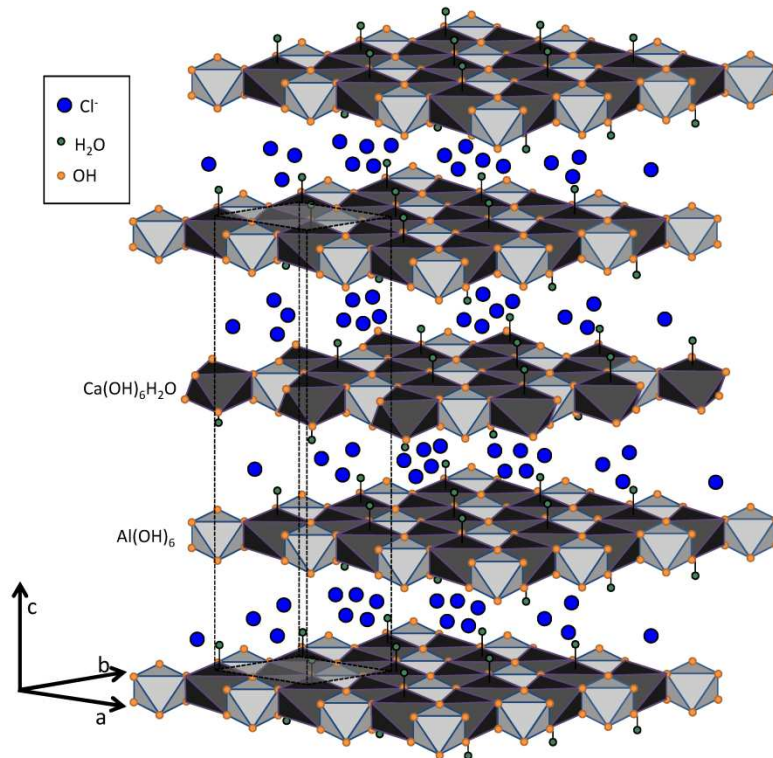
Óxidos mistos metálicos, obtidos após calcinação dos HDL, têm mostrado melhor desempenho catalítico, quando comparados com os óxidos comerciais simples e, ou, misturas físicas de óxidos simples (ZHAO et al., 2010). Lee *et al.* relatam que o sistema binário  $MgO-ZnO$  foi superior aos óxidos individuais de  $MgO$  e  $ZnO$  na transesterificação do óleo de pinhão manso (LEE et al., 2013). Cantrell *et al.* relatam que, na transesterificação de triburitato de glicerol com metanol para a produção de biodiesel, os óxidos simples  $MgO$  e  $Al_2O_3$  foram menos ativos como catalisadores quando comparados com os óxidos mistos derivados de hidrotalcitas de diferentes razões  $Mg/Al$  calcinadas (CANTRELL et al., 2005).

Alguns estudos têm mostrado que a basicidade do catalisador é o parâmetro mais importante na atividade catalítica e o número de sítios fortes é considerado o principal fator para a obtenção de elevado rendimento na reação de transesterificação (LEE, H. et al., 2014). Albuquerque *et al.* (2008) relatam que a basicidade encontrada nos materiais de  $CaMg$ ,  $MgAl$  e  $MgO$  justificam os resultados obtidos na transesterificação do butanoato de etila com metanol (ALBUQUERQUE et al., 2008). Da mesma forma, Lee *et al.* (2013) correlacionam a força básica com as conversões obtidas na transesterificação, afirmam que o principal fator que influencia na atividade catalítica é a alcalinidade e o tipo de força básica do catalisador (LEE et al., 2013).

#### 1.4.3.4 Hidrocalumita

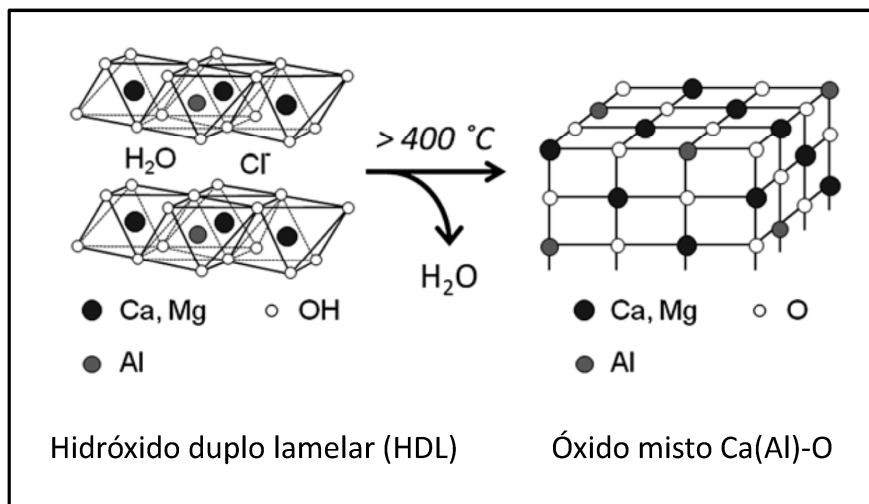
A hidrocalumita é um mineral composto principalmente de hidróxidos duplos lamelares de Ca e Al intercalados com carbonato. Hidróxidos duplos lamelares sintetizados com essa composição são conhecidos como compostos do tipo da hidrocalumita. São materiais pouco relatados na literatura, em comparação com outros materiais da família dos HDL. A hidrocalumita tem a fórmula geral  $[\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6](\text{A}^{n-})_{(1/n)} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , em que o  $\text{M}^{3+}$  é geralmente o cátion  $\text{Al}^{3+}$  (SÁNCHEZ-CANTÚ et al., 2015).

Os HDL caracterizam-se por uma distribuição aleatória dos cátions divalentes e trivalentes dentro das lamelas inorgânicas. Na estrutura de compostos do tipo da hidrocalumita, a distribuição é completamente ordenada. Também conhecida como sal de Friedel, a estrutura é constituída do empilhamento periódico de camadas octaédricas  $[(\text{Ca}^{2+}, \text{M}^{3+})(\text{OH})_6]$  do tipo da brucita, baseada na distribuição ordenada dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{M}^{3+}$  nas lamelas de hidróxidos, carregadas positivamente, acomodando ânions e moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  no espaçamento interlamelar (ROUSSELOT et al., 2002; DÍEZ et al., 2003; SÁNCHEZ-CANTÚ et al., 2015). Os cátions  $\text{M}^{3+}$  são hexa coordenados, enquanto os cátions de  $\text{Ca}^{2+}$  apresentam uma coordenação  $[6 + 1]$ , sendo o sétimo átomo de oxigênio proveniente de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  intercalada. A hidrocalumita tem a razão molar de cátions  $\text{Ca}^{2+}/\text{M}^{3+}$  fixada a 2 (VIEILLE; ROUSSELOT; et al., 2003; SÁNCHEZ-CANTÚ et al., 2015). A representação esquemática da estrutura da hidrocalumita é apresentada na Figura 1.10.



**Figura 1.10** Representação esquemática da estrutura da hidrocalumita. Adaptada de (ROUSSELOT et al., 2002).

A hidrocalumita é precursora de óxidos mistos de Ca-Al. Com temperatura de calcinação e atmosfera adequadas é possível obterem-se os óxidos mistos respectivos, conforme mostrado na Figura 1.11. Os produtos de decomposição térmica de compostos do tipo da hidrocalumita têm sido estudados como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação para a produção de biodiesel (CAMPOS-MOLINA et al., 2010; SANKARANARAYANAN et al., 2012; WANG et al., 2013).



**Figura 1.11** Representação da estrutura dos HDL e de seus respectivos óxidos mistos. Esquema adaptado de (KUWAHARA et al., 2012).

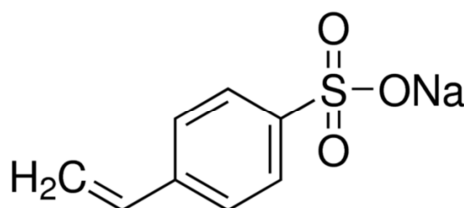
Campos-Molina *et al.* (2010) utilizaram compostos do tipo da hidrocalumita calcinados a  $750^{\circ}\text{C}$  em reações de transesterificação de óleo de girassol. Esses autores observaram que após 3 h de reação, utilizando 1% m/m de catalisador, foi obtido 87% de conversão em ésteres metílicos. Valor superior ao que quando foi utilizado CaO calcinado (CAMPOS-MOLINA et al., 2010).

Sankaranarayanan *et al.* (2012) utilizaram diferentes tipos de óleos em reações de transesterificação empregando HDL calcinados como catalisadores. Entre esses, o que apresentou maior atividade catalítica foi o HDL calcinado de Ca e Al (hidrocalumita), com mais de 90% de conversão a ésteres metílicos, reação a  $65^{\circ}\text{C}$ , 5 h, razão álcool/óleo de 6:1 e 5% m/m de catalisador (SANKARANARAYANAN et al., 2012).

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para síntese das hidrotalcitas foram:  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (min. 98%),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (min. 98%),  $\text{NaOH}$  (min. 97%),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (min. 99,5%),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro (min. 98%),  $\text{CH}_3\text{OH}$  (min. 99,8%). Para a síntese do composto do tipo da hidrocalumita foram utilizados  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (99%),  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99,5%),  $\text{NaOH}$  (min. 99%) e etanol (min. 96%) adquiridos da empresa Vetec. Na produção do composto do tipo da hidrocalumita modificada foi utilizado o 4-etenilbenzenosulfonato de sódio (estireno sulfonato), conhecido também vinilbenzenossulfonato (VBS) (min. 90%) marca Aldrich, sua estrutura é apresentada na Figura 2.1.



**Figura 2.1** Representação da estrutura do monômero vinilbenzenossulfonato (VBS) utilizado.

Os gases utilizados para síntese dos HDL e tratamento térmico foram o  $\text{N}_2$  (min. 99%) e  $\text{O}_2$  (min. 90%).

Para as análises realizadas na cromatografia líquida de alta eficiência, foram utilizados metanol e isopropanol grau HPLC. Para realização das análises no RMN, utilizou-se clorofórmio deuterado, possuindo 1% de trimetilsilano, da marca Cambridge Isotope Laboratories, Inc.

Nas reações de transesterificação foram utilizados metanol (min. 99,5%) e etanol absoluto (min. 99,8%), além do óleo de soja refinado comercial da marca Liza<sup>®</sup> e o óleo bruto da amêndoa da macaúba, esse último foi adquirido na Cooperativa dos Agricultores Familiares e Agroextrativista Grande Sertão (Minas Gerais, Brasil).

## 2.2 Caracterização dos óleos

O perfil dos ácidos graxos do óleo de soja e do óleo da amêndoa da macaúba foi obtido utilizando um cromatógrafo a gás marca Hewlet-Packard, modelo HP5890 com detector de ionização de chama (CG-DIC), envolvendo previamente uma etapa de hidrólise, seguido pela metilação dos óleos, conforme descrito detalhadamente por Silva (SILVA, 2013). Foi utilizada uma coluna capilar HP-INNOWax (HP) de 30 m × 0,25 mm × 0,20 μL, com gradiente de temperatura: 100°C, 1 min, 7°C·min<sup>-1</sup> até 240°C; split de 1/50 e detector a 250°C. O hidrogênio foi utilizado como gás de arraste (2 mL·min<sup>-1</sup>) e o volume de injeção foi de 1 μL. A identificação dos picos foi realizada por comparação com um padrão de misturas de ésteres metílicos de ácidos graxos, nomeados comercialmente de SUPELCO 37, da marca Sigma-Aldrich.

Por meio do perfil graxo foi possível calcular a massa molar média (MM média) dos óleos estudados. Considerando que 3 moléculas de ácido graxo estão ligadas formando um triglicerídeo, soma-se 41 g mol ao final do cálculo, além da contribuição dos ácidos graxos na composição do óleo (SOUSA et al., 2016), Equação 2.1.

$$MM_{média} = [3 \cdot (m_{AG} - 1) \cdot C_{\%}] + 41 \quad \text{Equação 2.1}$$

Em que:

$m_{AG}$  = massa do ácido graxo;

$C_{\%}$  = percentual do ácido graxo encontrado na composição do óleo.

O conteúdo de água presente nesses óleos foi analisado em triplicata de acordo com a norma ASTM (*American Society for Testing and Materials*) D6304, que utiliza o método de titulação coulométrica de Karl Fisher. O aparelho utilizado foi um coulômetro Metrohm 831 KF.

A determinação do índice de acidez dos óleos utilizados foi realizada por titulação colorimétrica. Foi utilizada uma solução aquosa de NaOH 0,1 mol·L<sup>-1</sup> padronizada com solução aquosa de biftalato de potássio e solução indicadora alcoólica 1% m/v de fenolftaleína.

Para isto, 2,0 g de amostra foram solubilizados em 25 mL de uma mistura de éter etílico e etanol 2:1 (v/v) (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). A Equação 2.2 mostra como são feitos os cálculos para se determinar o índice de acidez (IA).

$$IA = 56,1 \cdot \frac{(V_{amostra} - V_{branco}) \cdot f}{m} \quad \text{Equação 2.2}$$

Em que:

$V_{amostra}$  = volume em mL da solução de NaOH 0,1 mol·L<sup>-1</sup>, utilizado como titulante;

$V_{branco}$  = volume em mL da solução de NaOH 0,1 mol·L<sup>-1</sup>, utilizado como titulante do “branco” (solução de éter etílico de etanol 2:1 v/v);

56,1 = massa molar (g·mol<sup>-1</sup>) do KOH;

f = fator de correção da solução de KOH padronizado.

m = massa em gramas da amostra que se quer determinar o IA.

## 2.3 Síntese dos materiais

### 2.3.1 Síntese dos hidróxidos duplos lamelares de Mg/Al

Os HDL com diferentes razões molares entre os cátions Mg:Al (2:1; 4:1 e 6:1) foram preparados pelo método descrito por Reichle (REICHLÉ, 1986). Nesse método, uma solução A, contendo Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e Al(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O, foi adicionada gota a gota sobre a solução B contendo NaOH e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. As quantidades dos reagentes e os volumes de solução utilizados para cada síntese são apresentados na Tabela 2.1. A síntese foi realizada com agitação mecânica e temperatura ambiente. Os HDL produzidos com as diferentes razões entre os cátions foram identificados como HDL-1, HDL-2, HDL-3.

**Tabela 2.1** Quantidades (em gramas) de reagentes usados para preparar os HDL (Mg-Al).

HDL	Razão Molar Mg:Al	Solução A (g): 94 mL de H <sub>2</sub> O		Solução B (g): 134 mL de H <sub>2</sub> O	
		Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·9H <sub>2</sub> O	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		HDL-1	2:1	51,4 (0,200 mol)	37,5 (0,100 mol)
HDL-2	4:1	51,4 (0,200 mol)	18,7 (0,050 mol)	18,7	31,8
HDL-3	6:1	51,4 (0,200 mol)	12,5 (0,033 mol)	18,7	23,6

Após o término da adição dos cátions, o gel resultante foi hidrotêrmicamente tratado por 72 h, na temperatura de 65°C (banho-maria). Os materiais resultantes do tratamento hidrotêrmico foram lavados com água, os precipitados foram separados por filtração e posteriormente secos na presença de sílica gel, em pressão reduzida. As amostras, após secas, foram passadas em uma peneira de 42 mesh. Os materiais foram calcinados em atmosfera de O<sub>2</sub> com fluxo de 150 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, na temperatura de 550°C por 4 h. A taxa de aquecimento foi de 10°C·min<sup>-1</sup>. A temperatura de calcinação foi determinada pela análise termogravimétrica acoplada à calorimetria exploratória diferencial e espectrometria de massas (TGA-DSC-MS).

Os HDL-1, HDL-2, HDL-3, após a calcinação, foram nomeados como CHDL-1, CHDL-2 e CHDL-3, respectivamente.

### 2.3.2 Síntese do hidróxido duplo lamelar de Ca/Al

O composto do tipo da hidrocalumita (Ca<sub>2</sub>Al) foi sintetizado de acordo com o seguinte procedimento: 50 mL de uma solução contendo os sais CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,66 mol·L<sup>-1</sup>) e AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,33 mol·L<sup>-1</sup>) foram adicionados lentamente sobre uma solução contendo 500 mL de H<sub>2</sub>O deionizada e 750 mL de álcool etílico absoluto (VIEILLE; ROUSSELOT; et al., 2003).

Durante a síntese, uma solução de NaOH 2,0 mol·L<sup>-1</sup> foi adicionada para manter o valor de pH constante em 11,5. O procedimento foi realizado utilizando um titulador automático. A coprecipitação foi realizada a 65°C em banho-maria e sob agitação mecânica. A síntese foi realizada sob atmosfera de N<sub>2</sub> em sistema fechado. Após o término da adição dos



cátions, a suspensão formada foi mantida na mesma temperatura por 24 h. Os materiais foram lavados com água deionizada e secos com sílica gel e pressão reduzida.

A hidrocalumita obtida na síntese, nomeada como  $\text{Ca}_2\text{Al}$ , foi calcinada em atmosfera de  $\text{O}_2$  com fluxo de  $150 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , a  $750^\circ\text{C}$  por 4 h a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . A hidrocalumita calcinada foi denominada de  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$ .

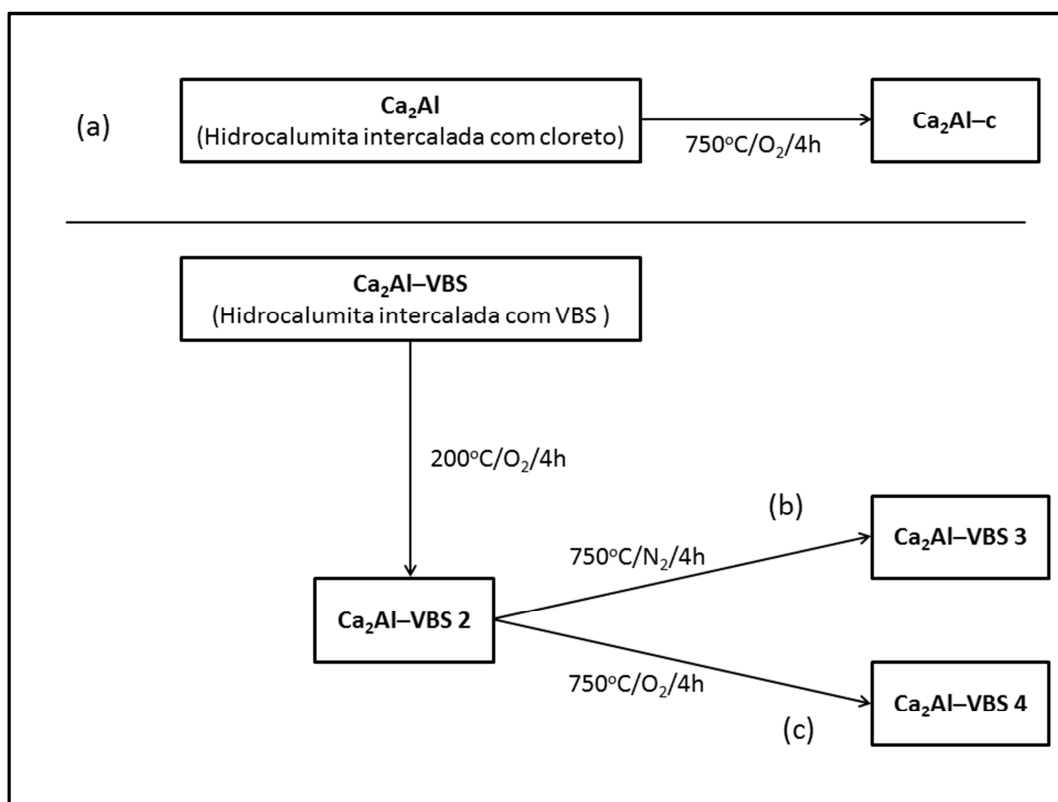
### 2.3.3 Síntese do hidróxido duplo lamelar de Ca/Al intercalado com vinilbenzenossulfonato

A síntese do composto do tipo da hidrocalumita modificada foi realizada via intercalação das moléculas do monômero VBS entre as lamelas inorgânicas, com subsequente polimerização “*in situ*” por meio de tratamento térmico. Nesse caso, a intercalação do monômero ocorreu por método direto (VIEILLE; TAVIOT-GUÉHO; et al., 2003). Este material foi denominado de hidrocalumita modificada, referida no texto como  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS}$ , por se diferenciar da hidrocalumita intercalada com  $\text{Cl}^-$  descrita no item anterior.

Na síntese da  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS}$ , 40 mL de uma solução contendo os sais  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $0,66 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $0,33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) foram adicionados lentamente sobre 500 mL de uma solução aquosa contendo 10,3 g do VBS. Os demais parâmetros foram iguais aos usados na síntese do  $\text{Ca}_2\text{Al}$ . O método utilizado neste trabalho permite a intercalação do VBS na hidrocalumita. Em seguida, foi realizada a polimerização *in situ* dos monômeros VBS intercalados utilizando um tratamento térmico, em atmosfera de  $\text{O}_2$ , a  $200^\circ\text{C}$  e por 4 h (WHILTON et al., 1997). O material resultante da calcinação foi denominado como  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS2}$ . Após a polimerização do VBS foram feitos dois tratamentos térmicos distintos, um em atmosfera de  $\text{N}_2$  e outro em atmosfera de  $\text{O}_2$ . Os diferentes métodos de tratamento térmico utilizados para a hidrocalumita permitiram a obtenção de três tipos distintos de materiais. O primeiro método, foi realizado com a calcinação direta da hidrocalumita intercalada com  $\text{Cl}^-$ , em atmosfera de  $\text{O}_2$  da temperatura ambiente até  $750^\circ\text{C}$  (Seção 2.3.2). O segundo método utiliza a intercalação do VBS na hidrocalumita, após a polimerização dos ânions VBS intercalados, sob atmosfera de  $\text{N}_2$  e aquecimento até  $750^\circ\text{C}$ , material denominado de  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS3}$ . O material híbrido orgânico-inorgânico é transformado em um compósito de carbono no qual os óxidos de Ca e Al formados estão dispersos numa matriz de carbono.

O terceiro método também consiste na intercalação do VBS na hidrocalumita. Assim como no segundo método, uma primeira etapa de calcinação em atmosfera de  $O_2$ , a  $200^\circ C$  por 4 h, é utilizada para polimerização dos ânions VBS. Entretanto o tratamento térmico posterior é realizado em atmosfera de  $O_2$ , da temperatura ambiente até  $750^\circ C$ , material denominado de  $Ca_2Al$ -VBS4. Durante esse tratamento térmico com atmosfera de  $O_2$ , a hidrocalumita e a matriz polimérica de carbono são degradadas e ocorre a formação de óxidos.

Na Figura 2.2 é mostrado um esquema com as denominações dadas aos materiais sintetizados. Os materiais  $Ca_2Al$ -c,  $Ca_2Al$ -VBS3 e  $Ca_2Al$ -VBS4 foram testados como catalisadores.



**Figura 2.2** Esquema com as denominações (siglas) dos materiais sintetizados a partir de hidrocalumita.

## **2.4 Caracterização dos materiais**

### **2.4.1 Difração de raios X no pó (DRXP)**

As análises de difração de raios X no pó (DRXP) foram realizadas em um equipamento Shimadzu XRD-6000 usando um cristal de grafite como monocromador para selecionar a radiação do Cu-K $\alpha$ 1 com  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , com um passo de  $0,02 \text{ }^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ , o potencial da fonte foi de 30 kV e a corrente de 30 mA. A faixa de varredura ( $2\theta$ ) foi de 4 a  $70^\circ$ .

### **2.4.2 Análise termogravimétrica acoplada a calorimetria exploratória diferencial e espectrometria de massas (TGA-DSC-MS)**

As análises de TGA-DSC-MS foram obtidas utilizando um equipamento TGA-DSC Netzsch modelo STA 409 PC - Luxx acoplado a um espectrômetro de massas Netzsch modelo QMS 403 C – Aeölos, utilizando cadinho de alumina. A taxa de aquecimento foi de  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  em ar sintético (80% N<sub>2</sub> e 20% O<sub>2</sub>) ou em atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de  $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , da temperatura ambiente até  $1000^\circ\text{C}$ .

### **2.4.3 Espectrofotometria de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)**

As análises de espectrofotometria de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier foram feitas usando-se acessório de reflectância total atenuada (FTIR-ATR), em um espectrofotômetro Jasco FTIR 4100. Os espectros foram obtidos com 128 varreduras, em uma faixa de número de onda de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

#### **2.4.4 Área superficial específica (BET) e volume de poros**

As análises de área superficial específica foram realizadas por adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, em um equipamento Quantachrome, modelo Nova 1200. As amostras foram previamente degaseificadas por 2 h a 120°C. A área superficial específica foi obtida usando o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e a determinação de volume total de poros foi feita pelo método NLDFT – Teoria do funcional de densidade não local (*Non-Local Density Functional Theory*).

#### **2.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)**

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, utilizando um microscópio de varredura Quanta 3D FEG. As amostras foram suportadas no porta amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora. Uma cobertura de ouro foi aplicada sobre as amostras antes das medidas, utilizando um Sputter BAL-TEC, MED 0,20. A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), técnica que permite uma microanálise composicional de uma determinada área, foi realizada utilizando um equipamento Jeol, modelo JXA-8900RL.

#### **2.4.6 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)**

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foi empregada para se determinar a composição superficial dos materiais sintetizados, utilizando um espectrômetro comercial (UNISPECS-UHV). A linha Mg-K $\alpha$  ( $h\nu = 1253,6$  eV) foi utilizada e a energia no analisador foi ajustada para 10 eV.

### 2.4.7 Dessorção de CO<sub>2</sub> por programação de temperatura (TPD-CO<sub>2</sub>)

Os perfis de dessorção termoprogramada de CO<sub>2</sub> (TPD-CO<sub>2</sub>) foram obtidos em equipamento da marca Quantchrome modelo Chembet-3000. As análises foram realizadas utilizando um reator de quartzo e o aquecimento foi feito em um forno tubular. A mistura de gases foi administrada por controladores de fluxo de massa, enquanto a composição do gás no final do reator foi determinada por um analisador Multigas 2000 FTIR-ATR (MKS). Uma quantidade de 250 mg de cada amostra foi colocada no reator. As amostras foram pré-tratadas a 300°C, por 1 h sob vazão de hélio a 25 mL·min<sup>-1</sup> e em seguida resfriadas até a temperatura ambiente com o objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra. Após essa etapa foi feita a adsorção de CO<sub>2</sub>, usando uma mistura de 0,1% CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> em um fluxo de 500 mL·min<sup>-1</sup>, seguida de uma purga com N<sub>2</sub>. Finalmente, as amostras foram aquecidas a 800°C, com taxa de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup> usando N<sub>2</sub> como gás de arraste, a um fluxo de 500 mL·min<sup>-1</sup>.

### 2.4.8 Cálculo dos parâmetros cristalográficos

O cálculo do espaçamento basal  $d$ , espaço interlamelar mais a espessura de uma lamela, foi feito utilizando os difratogramas de raios X dos materiais sintetizados e por meio da Equação de Bragg (Equação 2.3). Os valores de  $2\theta$  utilizados foram dos picos basais  $00l$ , harmônicos, que estão relacionados com o empilhamento das lamelas no eixo  $c$ .

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad \text{Equação 2.3}$$

Em que:

$n$  = é a ordem de difração;

$\lambda$  = 1,5906 nm ( $\lambda$  da radiação utilizada na difração de raios X, nesse caso de cobre);

$d_{hkl}$  = espaçamento basal para o pico  $d_{hkl}$ ;

$2\theta$  = valor do pico obtido no difratograma.

O espaçamento basal foi obtido pela média dos espaçamentos calculados para os picos basais (00 $l$ ), através da Equação de Bragg (Equação 2.4):

$$d_{hkl} = \frac{1}{3}(d_{003} + 2d_{006} + 3d_{009}) \quad \text{Equação 2.4}$$

As indexações dos picos, mostradas nos difratogramas de raios X obtidos neste trabalho, foram realizadas por meio de consulta no banco de dados do equipamento de difração, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), também realizada por comparação com os materiais descritos na literatura.

Para os HDL também foram calculados os parâmetros cristalográficos  $c$  e  $a$ . O parâmetro  $c$  está relacionando com a variação do espaçamento basal e corresponde a três vezes a distância entre duas lamelas adjacentes, sendo calculado pela multiplicação do valor pico basal  $d_{(00l)}$  por 3. O parâmetro  $a$  está relacionando com a distância entre dois centros metálicos adjacentes localizados na lamela dos HDL, sendo calculado pela multiplicação do valor do pico  $d_{(110)}$  por 2.

## 2.5 Testes catalíticos

### 2.5.1 Testes catalíticos com HDL de Mg/Al

Os testes catalíticos foram feitos para as reações de transesterificação de óleos vegetais com metanol e óleo de soja refinado, visando produzir os respectivos ésteres metílicos (biodiesel).

Para os testes com catalisadores produzidos a partir do tratamento térmico dos HDL de Mg-Al foram utilizados 60 g de óleo de soja e metanol na razão molar de 1:14. As reações foram realizadas em um reator Parr modelo 4843. Após a adição dos reagentes e catalisador, o vaso reacional foi preenchido com N<sub>2</sub> até obter a pressão inicial de aproximadamente 1380 kPa. As pressões finais (kPa) assumiram valores referentes a 4,8 e 5,5 vezes em relação à temperatura (Kelvin) programada. Foi utilizada agitação mecânica de 900 ± 10 rpm.

Ao término da reação, o catalisador foi separado dos produtos da reação por meio de filtração a vácuo. Em seguida, os produtos da reação foram lavados com pequena quantidade de água quente em um funil de separação. Posteriormente, foi adicionado Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro para remover o restante da água de lavagem. Finalmente, os produtos foram aquecidos em chapa aquecedora a aproximadamente 60°C, para evaporar o álcool residual.

### 2.5.2 Quantificação dos ésteres metílicos

A conversão a ésteres metílicos, obtidos nas reações de transesterificação, foi determinada utilizando-se um espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) marca Bruker, modelo AVANCE DRX-200. O clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) foi utilizado como solvente para todas as amostras. Os deslocamentos químicos foram registrados em partes por milhão (ppm), utilizando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. A conversão a ésteres metílicos foi determinada por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de <sup>1</sup>H) conforme descrito na literatura (KNOTHE, 2000; TARIQ et al., 2011), usando-se a Equação 2.5:

$$C_{E.M.} = 100 \times \frac{2A_{Me}}{3A_{CH_2}} \quad \text{Equação 2.5}$$

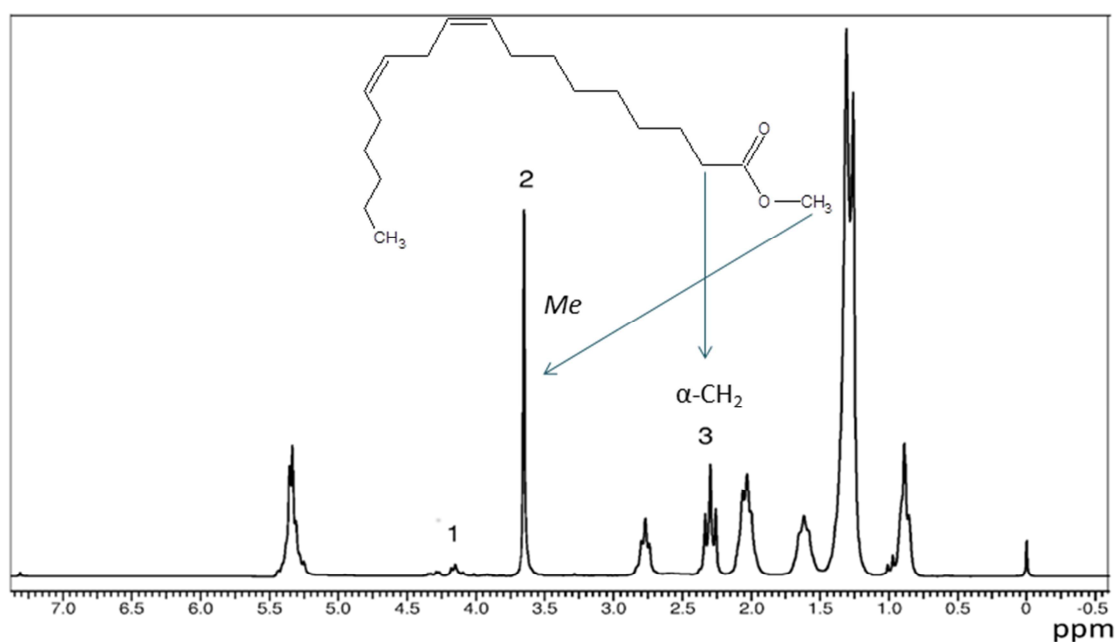
Em que:

$C_{E.M.}$  = Conversão a ésteres metílicos (%);

$A_{Me}$  = Área referente ao pico dos hidrogênios metóxi dos ésteres metílicos (singleto centrado em 3,53 ppm), conforme pico 2 da Figura 2.3;

$A_{CH_2}$  = Área referente ao pico dos hidrogênios do  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> (triplete centrado em 2,3 ppm), comum a mono-, di-, triglicerídeos e biodiesel, pico 3 da Figura 2.3.

Para melhor entendimento da Equação 2.5, a Figura 2.3 mostra um espectro de RMN de <sup>1</sup>H do produto de uma das reações de transesterificação realizada.



**Figura 2.3** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , exemplificando os produtos de uma reação de transesterificação. O número 1 denota os prótons glicéricos; o 2 é referente ao éster formado e 3 os  $\alpha\text{-CH}_2$  (Amostra: 77% m/m de ésteres metílicos).

Outra forma rápida e fácil de avaliar o teor de biodiesel presente na amostra é por viscosimetria. Sousa *et al.* construíram curvas analíticas que correlacionam a viscosidade cinemática com o teor de ésteres metílicos e etílicos, para isso utilizaram misturas binárias de óleo de soja e amostras de biodiesel. Os resultados obtidos pelos autores foram comparados com os teores quantificados por análises de cromatografia gasosa, método referência na quantificação de alquil ésteres. Os resultados obtidos foram satisfatórios e de fácil obtenção (SOUSA *et al.*, 2013). Dessa forma, a conversão a ésteres de metílicos (% m/m), também foi determinada pela viscosidade cinemática, analisadas em triplicata de acordo com a norma ASTM D445, que define esta propriedade como a resistência ao fluxo de um fluido por ação da gravidade, a  $40^\circ\text{C}$ . As amostras foram analisadas manualmente utilizando tubos de Ostwald Cannon-Fenske calibrados, números 75, 100, 150 e 200.

Para a determinação das viscosidades cinemáticas, o viscosímetro com a amostra foi colocado em banho de silicone com temperatura controlada em  $40^\circ\text{C}$ , utilizando equipamento da marca Thermo Haake-Phoenix. Após entrar em equilíbrio térmico, com auxílio de um



cronômetro, foi medido o tempo gasto para a amostra escoar do menisco inicial ao final. A viscosidade cinemática foi calculada por meio da Equação 2.6.

$$\text{Viscosidade Cinemática} = c \cdot t \quad \text{Equação 2.6}$$

Em que  $c$  é a constante de calibração do capilar em  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$  e  $t$  é o tempo em segundos.

Por meio da equação  $x = -42,977 \cdot \ln\left(\frac{y-1,576}{29,20}\right)$ , obtida por Sousa *et al.* (2013), foram calculados os teores de ésteres metílicos obtidos nas reações de transesterificação, no qual a variável  $y$  é a viscosidade e  $x$  é o teor de ésteres metílicos correspondentes (SOUSA *et al.*, 2013).

A viscosidade foi usada como um teste preliminar para quantificar os teores de ésteres. Esta metodologia alternativa se mostrou importante, pois é um método simples e barato.

### 2.5.3 Planejamento fatorial

O uso do planejamento fatorial de experimentos tem sido utilizado como ferramenta capaz de otimizar um processo com um número de ensaios relativamente pequeno. A otimização dos parâmetros que interferem na conversão do óleo de soja em ésteres metílicos, por meio da reação de transesterificação, foi realizada primeiramente utilizando um planejamento fatorial fracionário com dois níveis, envolvendo quatro fatores mais 3 repetições no ponto central e em um segundo momento, uma otimização final usando planejamento composto central (CCD) com dois fatores. No planejamento fatorial fracionário, os níveis mínimo e máximo de cada fator foram escolhidos a partir de testes preliminares.

No planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$  + 3 repetições no ponto central (11 experimentos), as variáveis estudadas foram: a temperatura (80, 105 e 130°C), o tempo de reação (2, 5 e 8 h), a porcentagem de catalisador (1, 2 e 3% m/m) e três diferentes tipos de catalisadores, CHDL-1, CHDL-2 e CHDL-3.

Com base nos resultados obtidos no planejamento fatorial fracionário, o tempo de reação e a razão dos cátions Mg:Al do catalisador foram fixados e a temperatura e a porcentagem do catalisador foram refinados através do CCD (11 experimentos).

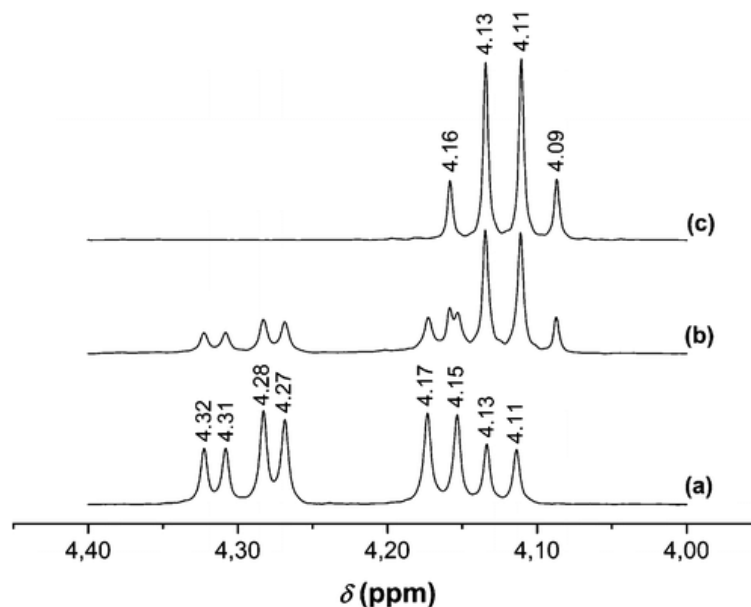
Todo o tratamento dos dados para a otimização multivariada foi realizado utilizando planilhas eletrônicas desenvolvidas pelo Laboratório de Quimiometria em Química Analítica LAQQA-UNICAMP (TEÓFILO; FERREIRA, 2006) e o programa *Statistic 6.0*.

#### 2.5.4 Testes catalíticos com HDL de Ca/Al e Ca/Al modificado

Os testes catalíticos foram feitos para as reações de transesterificação de óleos vegetais com metanol e etanol, visando produzir os respectivos ésteres (biodiesel). Foi utilizado óleo de soja refinado e óleo bruto da amêndoa da macaúba.

As reações de transesterificação foram realizadas utilizando 30 g de óleo de soja ou da amêndoa da macaúba, 3% de massa de catalisador em relação à massa de óleo. Em todos os ensaios, a razão molar álcool/óleo foi de 14:1, a temperatura da reação foi a de refluxo do álcool, uma manta para aquecimento foi utilizada e agitação mecânica de 600 rpm. Foram retiradas alíquotas em intervalos de tempo determinados para a dosagem dos ésteres metílicos (FAME - *fatty acid methyl ester*) e etílicos (FAEE - *fatty acid ethyl ester*). O catalisador e a glicerina foram removidos por centrifugação. O álcool residual foi evaporado utilizando banho-maria.

A quantificação dos FAEE foi feita por RMN de  $H^1$ , de acordo com Ghesti *et al.* (2007) (GHESTI *et al.*, 2007). No espectro a área referente aos picos dos prótons etóxi dos ésteres etílicos é um quarteto em torno de 4,1 ppm (Figura 2.4). A referência, assim como na conversão metílica continua sendo o hidrogênio do  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>, que é comum a mono, di, triglicerídeo, ácidos graxos livres e ao biodiesel, com deslocamento químico na região de 2,3 ppm. Nesse caso, atribui-se o valor de referência de integração igual a 1 para o  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>, por terem a mesma quantidade de hidrogênios do éster etílico. No entanto, a região em aproximadamente 4,1 ppm também é característica do óleo de soja puro, apresentando um multiplete, conforme ilustrado na Figura 2.4.



**Figura 2.4** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  região de 4,00 a 4,40 ppm (a) óleo de soja puro, (b) 40:60 (m/m) óleo de soja/ésteres etílicos e (c) ésteres etílicos puros. Fonte: (GHESTI et al., 2007)

Dessa forma, a conversão (%) em ésteres etílicos é dada pela Equação 2.7, que contabiliza a diferença da área entre os dois sinais:

$$C_{E.E.} = 100 \times \frac{A_{TG+EE} - A_{TG}}{A_{CH_2}} \quad \text{Equação 2.7}$$

Em que:

$C_{E.E.}$  = Conversão em ésteres etílicos;

$A_{TG}$  = Área correspondente à presença de óleo;

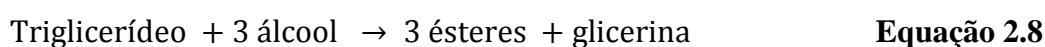
$A_{TG+EE}$  = Área correspondente à presença de óleo e ésteres etílicos;

$A_{CH_2}$  = Área referente ao pico dos hidrogênios do  $\alpha\text{-CH}_2$  (triplete centrado em 2,3 ppm), comum a mono-, di-, triglicerídeos e biodiesel, pico 3 da Figura 2.3.

### 2.5.5 Estudo cinético

A reação de transesterificação catalisada heterogeneamente é complexa, pois ocorre em um sistema de três fases, constituída por um catalisador sólido e duas fases líquidas imiscíveis, óleo e álcool.

O modelo cinético utilizado foi obtido de acordo com estudos realizados por Dang *et al.* (DANG *et al.*, 2013), Kaur *et al.* (KAUR; ALI, 2014) e Balat *et al.* (BALAT; BALAT, 2010), em que a reação global de transesterificação é dada pela Equação 2.8.



A equação geral da taxa de reação pode ser apresentada como segue (Equação 2.9):

$$-\frac{d[\text{TG}]}{dt} = k[\text{TG}]^a \cdot [\text{ÁLCOOL}]^b \quad \text{Equação 2.9}$$

Em que:

$-\frac{d[\text{TG}]}{dt}$  = consumo de triglicerídeos (TG) por unidade de tempo;

k = constante de velocidade de reação;

[TG] = concentração do triglicerídeo;

[ÁLCOOL] = concentração de metanol ou etanol;

a = ordem de reação do triglicerídeo;

b = ordem de reação do álcool.

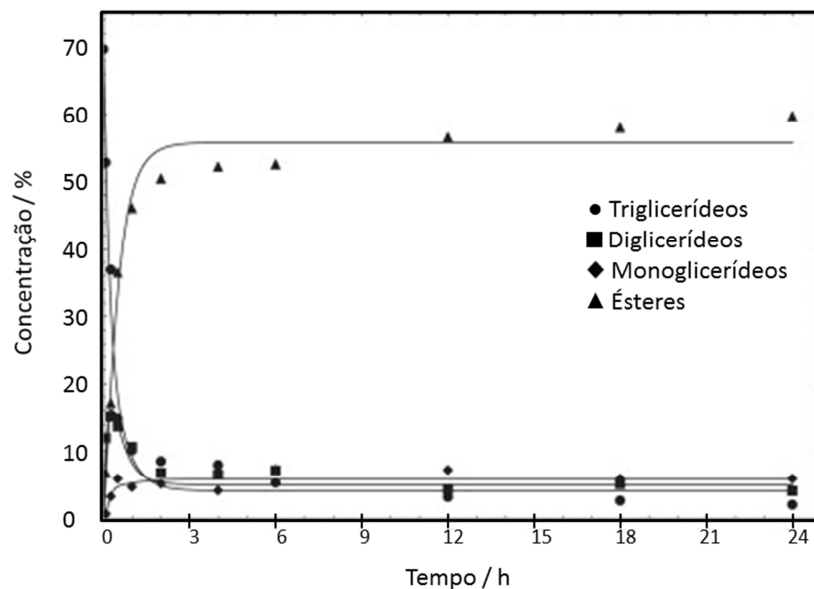
As seguintes considerações foram feitas para este estudo cinético, envolvendo a catálise heterogênea:

a) Nesta reação, apenas o álcool adsorve na superfície do catalisador, uma vez que se considera que ela segue o mecanismo de Eley-Rideal, conforme Dang *et al.* (DANG *et al.*, 2013). Catalisadores que possuem sítios básicos de Lewis, como o MgO e o CaO, o mecanismo de Eley-Rideal é usualmente considerado, em que o metóxido adsorvido é a

espécie ativa que ataca o carbono da carbonila de uma molécula de triglicerídeo na fase líquida (DI-SERIO et al., 2008).

b) A variação da concentração do catalisador durante a reação é desprezível;

c) A concentração dos intermediários, mono e diglicerídeos é constante e assume valores muito baixos, conforme ilustra a Figura 2.5 (KNOTHE et al., 2005; STAMENKOVIĆ et al., 2008; ZANETTE et al., 2011).



**Figura 2.5** Variação da composição da reação de transesterificação pelo tempo. Adaptado de (ZANETTE et al., 2011).

d) A reação ocorre em três etapas e a reação reversa não é considerada;

e) Como há grande excesso de álcool na reação esta será considerada de pseudo-primeira ordem (Equação 2.10):

$$-\frac{d[TG]}{dt} = k[TG] \cdot \theta_{\text{álcool}} = k'[TG] \quad \text{Equação 2.10}$$

Em que:

$\theta_{\text{álcool}}$  = grau de recobrimento do álcool após adsorção nos sítios catalíticos;

$k' = k \cdot \theta_{\text{álcool}} \approx \text{constante}$ , quando álcool é usado em excesso;

$[TG]$  = Concentração dos triglicerídeos na fase líquida.

Rearranjando e integrando a Equação 2.9 tem-se a Equação 2.11:

$$\ln \frac{[TG]}{[TG]_0} = -k' \cdot t \quad \text{ou} \quad \ln [TG] = \ln [TG]_0 - k' \cdot t \quad \text{Equação 2.11}$$

Para encontrar o  $k'$  foram plotados gráficos de  $\ln[TG]$  versus tempo, sendo a inclinação da reta o valor encontrado de  $k'$ .

### 2.5.6 Quantificação dos intermediários de reação

A quantificação dos intermediários de reação de transesterificação, monoglicerídeos e diglicerídeos, foi realizada utilizando-se cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Utilizou-se um cromatógrafo líquido da Marca Shimadzu, modelo LC-20AT, amostrador automático SIL-20AHT, detector ELSD-LT II, coluna cromatográfica Shim-pack CLC ODS(M) – (25 cm x 4,6 mm d.i.) 5  $\mu\text{m}$  – Shimadzu e pré coluna – Shim-pack GVP-ODS (1,0 cm x 4,6 mm d.i.) 5  $\mu\text{m}$  – Shimadzu. Utilizou-se metanol como fase móvel A e a mistura de isopropanol/hexano 5:4 (v/v) como fase móvel B. A programação do gradiente da fase móvel é mostrado na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2** Programação do gradiente da fase móvel

Tempo / $\text{min}^{-1}$	% de fase móvel B
0,01	0
15,00	50
20,00	100
23,00	100
26,00	0

A amostra foi preparada da seguinte forma, pipetou-se 50  $\mu\text{L}$  da amostra em um vial, neste foi adicionado 950  $\mu\text{L}$  de uma mistura de isopropanol/hexano 5:4 (v/v). O volume de amostra injetada foi de 6,0  $\mu\text{L}$ , o fluxo utilizado foi de 1,0  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , a temperatura do forno foi de 40°C e o tempo de análise de 36 min.

A faixa em que cada agrupamento de compostos se encontra durante a corrida cromatográfica é mostrada na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3** Separação das classes de compostos pelo tempo de retenção

Nome do grupo	Faixa do tempo de retenção / min
Ácidos graxos e monoglicerídeos	3,0 – 4,5
Ésteres	4,6 – 7,0
Diglicerídeos	7,1 – 15,9
Triglicerídeos	16,0 – 22,5

### 2.5.7 Testes de estabilidade catalítica com HDL de Mg/Al

Ao término da reação de transesterificação foi realizada a recuperação do catalisador por meio de filtração a vácuo. Após a separação, estes foram caracterizados por DRXP e FTIR-ATR. Em seguida, o catalisador foi novamente calcinado em atmosfera de O<sub>2</sub>, temperatura de 550°C por 4 h. Uma nova reação de transesterificação foi realizada com este catalisador recuperado e calcinado. Os ciclos subsequentes de reutilização do catalisador nas reações de transesterificação foram repetidos até não haver mais atividade catalítica significativa.

A determinação quantitativa dos cátions Mg<sup>2+</sup> nos produtos de reação, obtidos pelos ensaios de CCD para produção de biodiesel, foi realizada por espectroscopia de absorção atômica, em um equipamento Perkin Elmer Analyst 400.

### 2.5.8 Testes de estabilidade catalítica com HDL de Ca/Al

O Ca<sub>2</sub>Al-c foi testado em ciclos subsequentes da reação de transesterificação, utilizando óleo de soja e metanol, até não apresentar mais conversão a ésteres metílicos. Antes de um novo ciclo, foi feito um tratamento térmico nas mesmas condições da calcinação: 750°C, 4 h e atmosfera de O<sub>2</sub>. As condições de reação foram as mesmas utilizadas na Seção 2.5.4.

Quantificou-se os teores dos metais Ca, Al e Na nas amostras de biodiesel obtidas, nas rotas metálica e etílica, para isso foi utilizada espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). O equipamento utilizado foi da marca PerkinElmer 5300 – DV, a vazão do gás do plasma foi de  $14 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  e a vazão de bombeamento de amostra  $1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . A curva de calibração foi preparada com padrão multielementar organometálico em solução 10% m/m de vaselina em querosene. As amostras de biodiesel foram diluídas em querosene, em 10 ou 100 vezes. Foi feita a adição de padrão interno, ítrio (Y), com concentração final de  $1,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  em todas as soluções, nos padrões e nas amostras. Foram feitas 3 replicatas, com 5 leituras de cada replicata.

Foram realizadas investigações para verificar se o  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$  atuava de forma heterogênea e, ou, homogênea nas reações de transesterificação. Para isso, foram realizados dois tipos de testes. O primeiro foi feito da seguinte forma: deixou-se em contato o  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$  e metanol por 2 h, sob agitação e aquecimento, em seguida o sólido foi retirado ainda quente por centrifugação, ao metanol recuperado foi adicionado óleo de soja e a reação foi monitorada.

O segundo teste consistiu em iniciar a reação convencionalmente e antes do término da reação o sólido foi filtrado na temperatura da reação, que continuou agora sem a presença do catalisador.



### **3 MÉTODO MULTIVARIADO APLICADO NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE Mg-AI CALCINADOS COMO CATALISADORES**

Em uma reação de transesterificação, vários fatores, como, por exemplo, tipo e quantidade de catalisador, temperatura de reação, tempo de reação etc., influenciam na qualidade e na quantidade do biodiesel produzido (VALLE et al., 2009). O planejamento experimental é uma ferramenta que facilita o estudo de diversas variáveis sobre uma resposta de interesse. Dentre os tipos de planejamento experimental utilizados, o planejamento fatorial é o mais conhecido, ele permite o estudo simultâneo de vários fatores. Tem sido empregado para se obter as melhores condições operacionais de um sistema sob estudo, realizando-se um número menor de experimentos, quando comparado com o processo univariado de otimização. O planejamento fatorial determina quais os fatores que têm efeitos relevantes na resposta e também, como o efeito de um fator varia com os níveis dos outros fatores. Além disso, permite medir as interações entre os diferentes fatores. O uso de planejamentos deve ser empregado nas etapas preliminares do projeto; sem o uso desses, a otimização do sistema pode levar mais tempo para ser alcançada (BRITO et al., 2003).

O tamanho da matriz experimental do planejamento fatorial completo é uma limitação ao seu emprego no planejamento de experimentos. Uma possibilidade atraente é a construção de planejamentos menores, como o planejamento fatorial fracionário. A notação é feita na forma  $2^{K-P}$ , sendo o termo  $2^P$  o grau de fracionamento do planejamento fatorial completo  $2^K$ .

Dentre os métodos de análise multivariada empregados para a otimização simultânea de diversas variáveis, a Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) é um conjunto de técnicas estatísticas e matemáticas úteis para a modelagem e análise de problemas que incluem o efeito da interação de fatores relacionados (NETO et al., 2001). A RSM dá condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até a sua otimização. O método utilizado neste trabalho envolveu três etapas: (1) Planejamento Composto Central (CCD - *central composite design*); (2) a modelagem de superfície de resposta por meio da análise de regressão e (3) o processo de otimização de fatores, usando os modelos de superfície de resposta. Na literatura, são encontrados diversos trabalhos empregando o uso de RSM baseado em CCD. Dentre esses podem ser citados a remoção de metais pesados e corantes em

águas residuais, electrocoagulação, a produção de etanol etc (NOORDIN et al., 2004; KHOSRAVI et al., 2012).

Os objetivos específicos desta parte do trabalho são: (i) produzir catalisadores heterogêneos a partir da calcinação de MgAl-CO<sub>3</sub>-HDL, sintetizados com diferentes razões molares de Mg e Al; (ii) utilizar os catalisadores produzidos para síntese de biodiesel; (iii) aplicar um planejamento fatorial fracionário e RSM baseado em CCD para avaliar a influência de fatores como diferentes razões de Mg:Al no catalisador, quantidade de catalisador, tempo e temperatura, na reação de transesterificação para produção de biodiesel e (iv) avaliar a estabilidade catalítica de um catalisador selecionado.

### **3.1 Resultados e Discussão**

#### **3.1.1 Caracterização do óleo de soja**

O óleo de soja refinado da marca Liza<sup>®</sup> utilizado apresentou acidez menor que 0,99% (1,97 mg KOH·g<sup>-1</sup>) e 713 mg·kg<sup>-1</sup> de água. Sua composição em ácidos graxos é de 79,70% em massa de cadeias insaturadas e 18,36% de cadeias saturadas, Tabela 3.1.

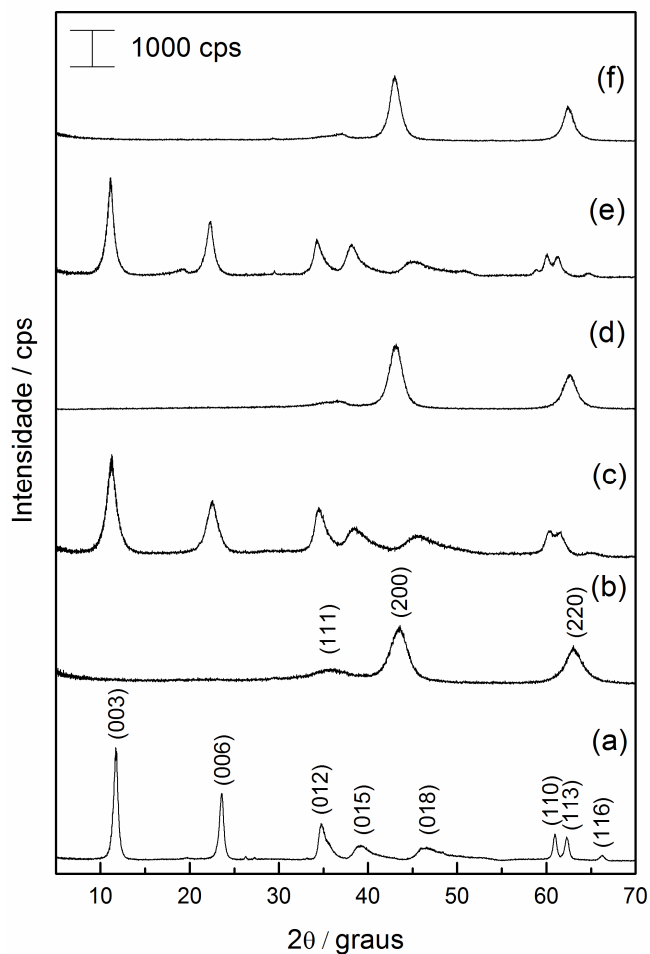
Conforme mostra a Tabela 3.1, o óleo utilizado contém principalmente ácidos graxos de cadeia C18, quase 80%, com predominância de ácido linoléico (C18:2), estando de acordo com a literatura (RESKE et al., 1997).

**Tabela 3.1** Composição do óleo de soja refinado da marca Liza®

Ácido graxo	%
C10:0	0,11
C12:0	0,78
C14:0	0,23
C16:0	13,51
C17:0	0,07
C18:0	3,45
C20:0	0,14
C21:0	0,07
C16:1	0,09
C18:1	24,04
C18:2	50,50
C18:3	5,07

### 3.1.2 Caracterização dos catalisadores

Os difratogramas de raios X obtidos para os HDL e CHDL são apresentados na Figura 3.1. Para os HDL, os difratogramas apresentam perfis característicos da estrutura do tipo da hidrotalcita (Figura 3.1-a, Figura 3.1-c e Figura 3.1-e). A repetição dos picos basais (00 $l$ ), (003), (006), que estão relacionados com empilhamento das lamelas ao longo do eixo cristalográfico  $c$ , mostra a formação de compostos com organização estrutural e pureza de fase.



**Figura 3.1** Difratomogramas de raios X para (a) HDL-1; (b) CHDL-1; (c) HDL-2; (d) CHDL-2; (e) HDL-3; (f) CHDL-3.

Materiais do tipo da hidrotalcita, quando calcinados em condições adequadas de temperatura e atmosfera, dão origem a formação de óxidos e, ou, oxi-hidróxidos mistos (CAVANI et al., 1991). Os difratogramas para os CHDL são apresentados na Figura 3.1-b, Figura 3.1-d e Figura 3.1-f. Os picos de difração de raios X são típicos da formação de MgO e confirmam que o processo de calcinação utilizado causou o colapso da estrutura lamelar (CAVANI et al., 1991). Para estes materiais, além da fase MgO cristalina, também podem ser formadas outras fases amorfas, como, por exemplo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estruturas cristalinas do tipo Mg-Al-O também podem ser encontradas, mas estas são difíceis de serem identificadas por difração de raios X (DI-COSIMO; DÍEZ; APESTEGUÍA, 1998).

Para os HDL também foram calculados os parâmetros cristalográficos  $d$ ,  $c$  e  $a$ , os valores são apresentados na Tabela 3.2. Os valores dos espaçamentos basais,  $d$ , calculados por

meio da equação de Bragg e dos valores de  $2\theta$  da média dos picos basais ( $00l$ ), são coincidentes com os valores reportados na literatura para estes materiais (CREPALDI et al., 2002; REIS, DOS et al., 2004). As diferenças de valores de espaçamentos basais encontrados podem estar relacionadas com os diferentes níveis de hidratação de cada material. O parâmetro  $c$  ( $3d_{003}$ ) está relacionado com três fatores: com a carga dos cátions metálicos, com a natureza do ânion intercalado e com o teor de  $H_2O$ . Quando a densidade de carga nas lamelas aumenta, as interações eletrostáticas entre as lamelas e os ânions intercalados conseqüentemente também aumentam e uma diminuição neste parâmetro é normalmente observada (CAVANI et al., 1991). O HDL-1 apresentou o menor valor de  $d$ , em relação aos demais materiais, isso porque esse HDL é o que possui a maior densidade de cargas, devido ao maior teor de Al na sua composição.

**Tabela 3.2** Valores de  $d$ ,  $c$  e  $a$  calculados para os HDL.

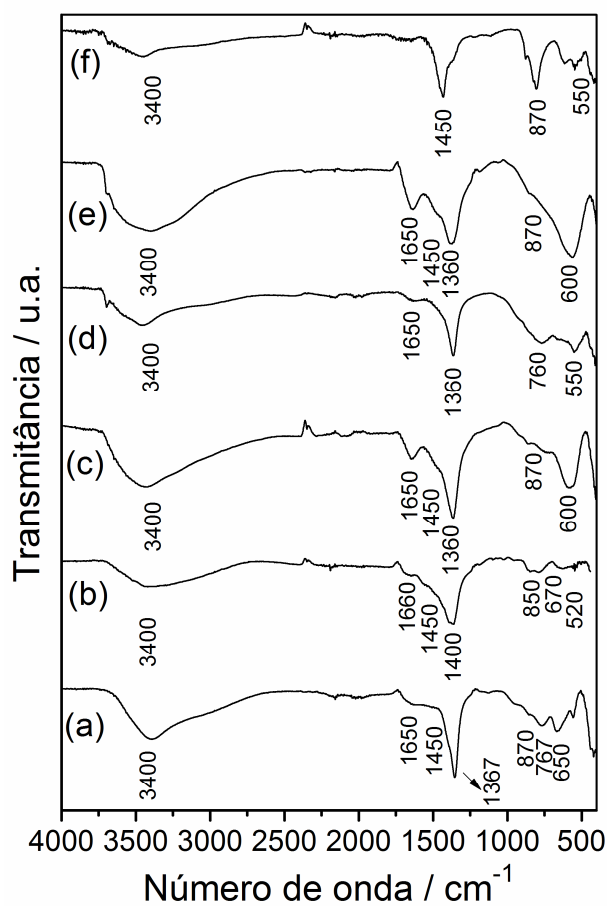
Amostra	$d$ (Å)	$c$ (Å)	$a$ (Å)
HDL-1	7,78	23,34	3,14
HDL-2	8,11	24,33	3,17
HDL-3	8,12	24,36	3,18

O parâmetro  $a$  ( $2d_{110}$ ) está relacionado com a distância entre dois cátions adjacentes nas lamelas. Quanto maior a densidade de carga na lamela, menor é o valor de  $a$ , ou seja, quanto maior o teor de Al na composição, menor é o valor de  $a$  (CAVANI et al., 1991). Os valores obtidos para  $a$  foram coerentes com as razões de Mg/Al dos HDL sintetizados, ou seja, o HDL que possuía maior razão Mg/Al, nesse caso sintetizado igual a 6, obteve o maior valor de  $a$ , igual a 3,18 Å.

Os espectros de FTIR-ATR para os materiais preparados são apresentados na Figura 3.2. Para os HDL, Figura 3.2-a, Figura 3.2-c e Figura 3.2-e, os espectros são característicos de compostos do tipo da hidrotalcita (REIS, DOS et al., 2004; TANTIRUNGROTECHAI et al., 2010; BENÍCIO et al., 2015). O aparecimento de uma banda larga e forte, centrada em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , é atribuído ao estiramento das ligações O-H dos grupos hidroxila e também de moléculas de  $H_2O$ . A banda intensa em torno de  $1650\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às deformações angulares simétricas no plano das ligações O-H nas moléculas de  $H_2O$ . O aparecimento das

bandas em 1450, 1360, 870 e 630  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado aos vários modos vibracionais dos ânions  $\text{CO}_3^{2-}$  intercalados e, ou, adsorvidos (ROELOFS et al., 2002).

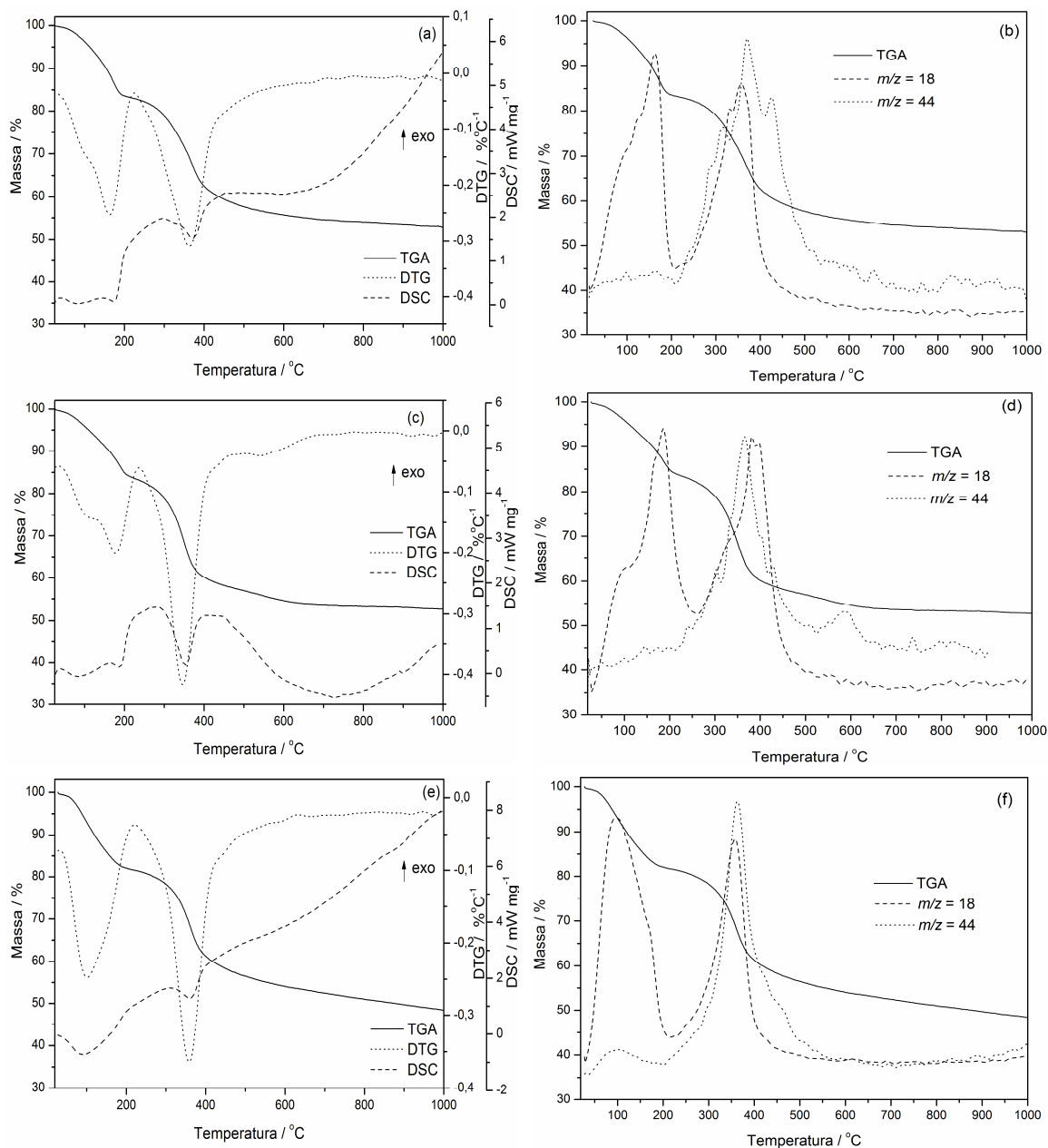
Os espectros de FTIR-ATR para os CHDL são mostrados também na Figura 3.2-b, Figura 3.2-d e Figura 3.2-f. Para estes materiais é possível observar a presença de uma banda em 1400  $\text{cm}^{-1}$ , típica de vibrações de estiramento de O-C-O dos ânions  $\text{CO}_3^{2-}$  adsorvidos na superfície dos CHDL após a exposição destes materiais ao dióxido de carbono do ambiente (DI-COSIMO; DÍEZ; XU; et al., 1998; CAMPOS-MOLINA et al., 2010). As três bandas localizadas em 850, 670 e 520  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos modos de vibração do Al-O e Mg-O do Mg(Al)O (HIBINO et al., 1995).



**Figura 3.2** FTIR-ATR para (a) HDL-1; (b) CHDL-1; (c) HDL-2; (d) CHDL-2; (e) HDL-3; (f) CHDL-3.

As curvas de TGA-DTG-DSC e TGA-MS para os HDL são apresentadas na Figura 3.3. Estas curvas apresentam perfis muito semelhantes para os três materiais sintetizados,

aparentemente a variação da razão Mg:Al não influenciou significativamente as propriedades térmicas.



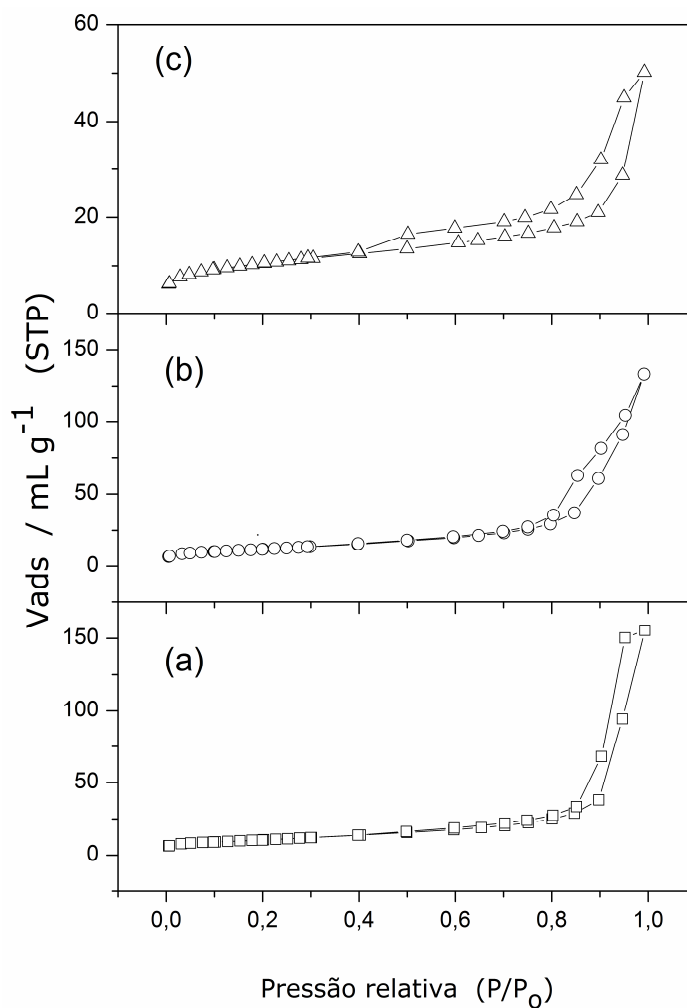
**Figura 3.3** (a) TGA-DSC HDL-1; (b) TGA-MS HDL-1; (c) TGA-DSC HDL-2; (d) TGA-MS HDL-2; (e) TGA-DSC HDL-3; (f) TGA-MS HDL-3.

As curvas para os três materiais apresentam duas etapas de decomposição térmica, verificadas pela inflexão das curvas de DTG. A primeira etapa ocorre de 25°C até uma

temperatura próxima de 200°C, a segunda etapa de 200°C até uma temperatura próxima de 500°C. A análise da curva DSC mostra que nas duas etapas de decomposição acontecem processos endotérmicos. A análise dos espectros de massas indicam que até 200°C ocorre a perda de moléculas de H<sub>2</sub>O com  $m/z = 18$ , essas moléculas de H<sub>2</sub>O estão adsorvidas na superfície dos cristalitos e intercaladas entre as lamelas inorgânicas. Também é possível notar que existe uma segunda etapa de decomposição térmica com  $m/z = 18$  que ocorre entre 200°C e 500°C, nesta faixa de temperatura ocorre o processo de desidroxilação das lamelas com liberação de H<sub>2</sub>O. Na segunda etapa de decomposição térmica, também é possível notar a perda de CO<sub>2</sub> com  $m/z = 44$  provenientes dos ânions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, intercalados entre as lamelas. Em temperaturas superiores a 500°C ocorre a formação de óxidos de magnésio e alumínio e a mistura de ambos. Com base nos resultados de TGA-DSC-MS, a temperatura de calcinação escolhida para a formação dos CHDL, a partir dos HDL, foi de 550°C.

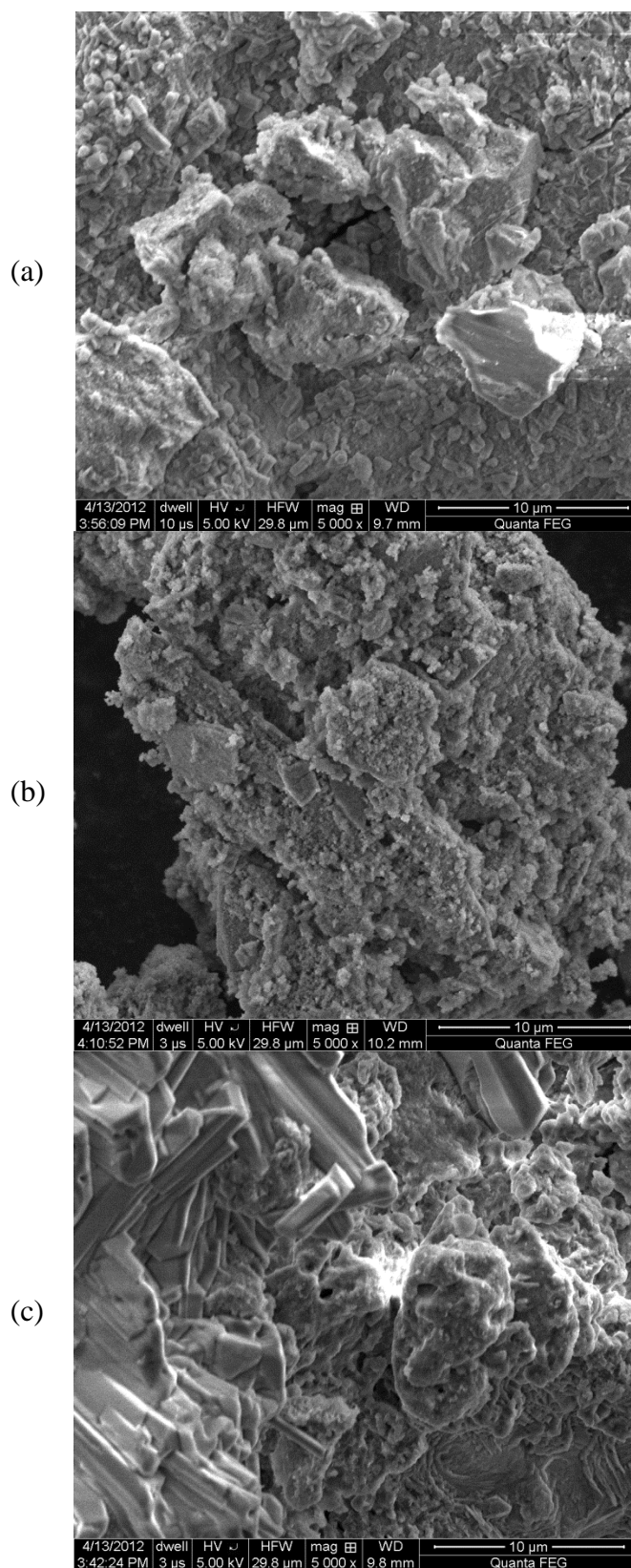
As curvas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para os CHDL são apresentadas na Figura 3.4. De acordo com a IUPAC (União internacional de química pura e aplicada), estas são do tipo IV, em que as histereses das curvas são atribuídas à presença de materiais mesoporos, cujos poros apresentam diâmetros entre 2 e 50 nm (IUPAC, 1985). Os valores de área superficial específica encontrados, utilizando o método de BET, para CHDL-1, CHDL-2 e CHDL-3 foram de 54,8; 114 e 54,0 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente, mostrando que não há dependência sistemática entre a composição e a área superficial específica dos materiais. Resultados similares são reportados na literatura, Macala *et al.* (2008) sintetizaram HDL nas proporções de Mg:Al de 2:1, 3:1 e 4:1 e, após a calcinação a 460°C, obtiveram áreas específicas de 75,1; 111,8 e 67,4 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente (MACALA *et al.*, 2008).





**Figura 3.4** Curvas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> (a) CHDL-1; (b) CHDL-2; (c) CHDL-3.

As imagens representativas obtidas por MEV para os CHDL são apresentadas na Figura 3.5. Os diferentes valores de área superficial específica podem estar relacionados com a morfologia. Os materiais apresentam formas bastante compactas, com partículas de agregados na superfície dos cristalitos. É importante destacar que o CHDL-2 (Figura 3.5-b) apresenta um aspecto mais rugoso, o que é coerente com o maior valor de área superficial específica encontrado em relação às outras amostras (114 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>).



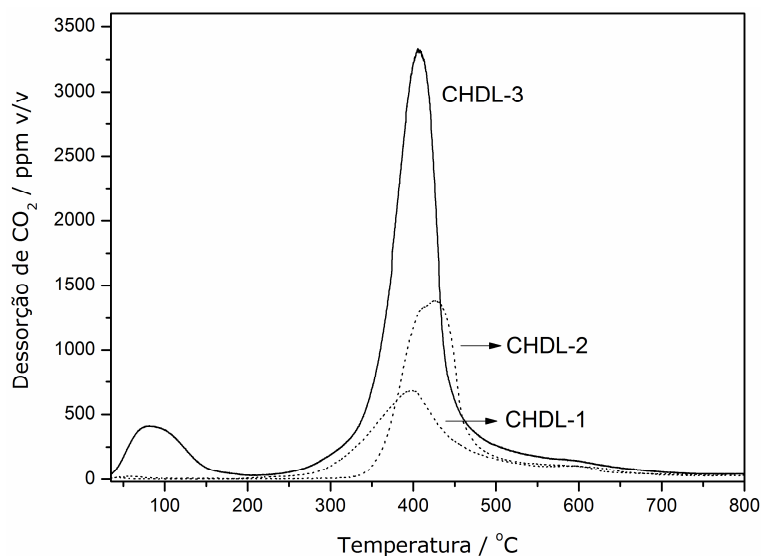
**Figura 3.5** Imagens representativas obtidas por MEV para (a) CHDL-1; (b) CHDL-2; (c) CHDL-3 (Barra de escala = 10 µm).

As porcentagens de Mg, Al, O e C presentes na superfície dos CHDL foram analisadas por XPS, os resultados são apresentados na Tabela 3.3. Para o CHDL-1 e CHDL-2, as proporções de Mg:Al encontradas nas análises de XPS foram semelhantes às utilizadas durante a síntese dos materiais. No caso do CHDL-3, uma relação de Mg:Al = 6:1 foi utilizada durante a síntese, entretanto, o valor obtido na análise foi de 3,78:1. Isto pode ser explicado pela possível lixiviação do cátion  $Mg^{2+}$  ocorrido durante a síntese. Resultados semelhantes aos descritos acima foram relatados por Cantrell e colaboradores quando as razões dos cátions utilizadas durante a síntese de HDL foram acima de 4:1 (CANTRELL et al., 2005).

**Tabela 3.3** Dados de XPS para CHDL-1, CHDL-2 e CHDL-3

Amostras	Mg (%)	Al (%)	Mg:Al	O (%)	C (%)
CHDL-1	16,30	8,95	1,82	45,49	22,46
CHDL-2	20,06	5,38	3,73	43,76	28,28
CHDL-3	19,60	5,19	3,78	44,70	24,82

A basicidade dos catalisadores foi determinada por meio de técnica de TPD- $CO_2$ . Os perfis de dessorção de  $CO_2$  por temperatura programada para CHDL-1, CHDL-2 e CHDL-3 são apresentados na Figura 3.6. As quantidades de  $CO_2$  dessorvidas são mostradas na Tabela 3.4. A área sob a curva do gráfico de TPD- $CO_2$  está diretamente relacionada com a quantidade de sítios básicos presentes na amostra, ou seja, quanto maior a área, maior será a quantidade de sítios básicos. Para os diferentes catalisadores, a força relativa e o número relativo de sítios básicos podem ser comparados, se os experimentos forem realizados nas mesmas condições. A Figura 3.6 mostra que o CHDL-3 apresenta uma maior quantidade de sítios básicos em relação às amostras de CHDL-2 e CHDL-1. O perfil da curva para o CHDL-3 apresenta dois principais picos de dessorção: um pico a baixa temperatura, com um máximo de dessorção de  $CO_2$  em aproximadamente  $80^\circ C$  que é atribuído a sítios de força fraca e outro pico de temperatura mais elevada, com um máximo em aproximadamente  $410^\circ C$ , que é atribuído a sítios de forte basicidade (DÍEZ et al., 2008).



**Figura 3.6** Perfis de dessorção de CO<sub>2</sub> por temperatura programada para CHDL-1, CHDL-2 e CHDL-3.

**Tabela 3.4** Quantidades de CO<sub>2</sub> dessorvido (ppm v/v).

Amostras	Fraco	Médio	Forte
	84°C	220°C	400 – 420°C
CHDL-1	-	-	73,1 x 10 <sup>3</sup>
CHDL-2	-	-	93,3 x 10 <sup>3</sup>
CHDL-3	26,5 x 10 <sup>3</sup>	-	189,9 x 10 <sup>3</sup>

Os perfis das curvas para o CHDL-1 e CHDL-2 (Figura 3.6) apresentam somente um pico a alta temperatura, com um máximo de adsorção em 400°C para o CHDL-1 e 430°C para o CHDL-2. Esses picos são atribuídos à presença de sítios com forte basicidade. Segundo Di Cosimo *et al.* (1998) os óxidos mistos obtidos pela decomposição térmica de MgAl-HDL têm diferentes tipos de sítios básicos. Os sítios básicos fracos de Brønsted são associados aos grupos superficiais OH, enquanto os sítios de força média de Lewis são associados aos pares ácidos-base Mg<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup> e Al<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>, sítios mais fortes de Lewis são associados à presença dos ânions O<sup>2-</sup> isolados e de baixa coordenação (DI-COSIMO; DÍEZ; APESTEGUÍA, 1998).

### 3.1.3 Estratégia de otimização do método multivariado

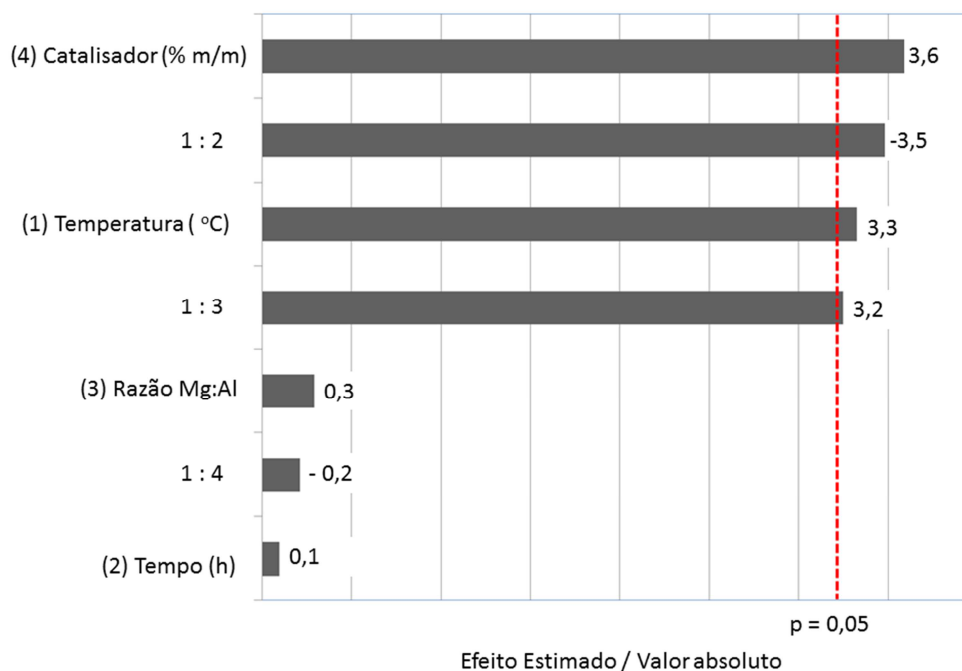
A Tabela 3.5 mostra as respostas para os experimentos do planejamento fatorial fracionário.

**Tabela 3.5** Planejamento Fatorial Fracionário  $2^{4-1}$  com 3 repetições no ponto central: seleção das variáveis

Experimento	T (°C)	Tempo (h)	Catalisador	Catalisador (% m/m)	RMN de $^1\text{H}$ Ésteres metílicos (% m/m)	Viscosidade Ésteres metílicos (% m/m)
1	80	2	CHDL-1	1	0	0
2	130	2	CHDL-1	3	93	99
3	80	8	CHDL-1	3	96	100
4	130	8	CHDL-1	1	6	3
5	80	2	CHDL-3	3	12	15
6	130	2	CHDL-3	1	95	100
7	80	8	CHDL-3	1	9	9
8	130	8	CHDL-3	3	95	100
PC*	105	5	CHDL-2	2	69	67
PC*	105	5	CHDL-2	2	75	68
PC*	105	5	CHDL-2	2	72	-

\* PC: Ponto central.

A partir dos resultados obtidos no planejamento fatorial fracionário, foi plotado um diagrama de Pareto, apresentado na Figura 3.7, para checar a influência dos fatores e de suas interações no sistema reacional. Um efeito foi considerado significativo quando fosse superior ao erro padrão, no nível de confiança de 95% ( $P > 0,05$ ), que está indicado pela linha vertical do gráfico. Neste estudo, foi verificado que as variáveis porcentagem do catalisador e temperatura foram estatisticamente significativas para a reação. Além disso, o diagrama de Pareto também revelou uma significativa interação entre as variáveis temperatura e tempo de reação e também entre a temperatura e a relação Mg:Al do catalisador.



**Figura 3.7** Diagrama de Pareto com efeitos padronizados do planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$  com 3 repetições no ponto central obtido para a reação de transesterificação (a linha vertical define 95% do intervalo de confiança).

A pressão total do sistema é gerada durante a síntese e é dependente da temperatura, ou seja, quanto maior for a temperatura do processo, maior é a pressão final. A pressão variou em todos os ensaios realizados numa faixa, na qual, a razão da pressão final pela temperatura foi de 4,8 a 5,5, considerando a pressão em KPa e a temperatura em Kelvin.

O diagrama de Pareto confirmou que a porcentagem do catalisador e a temperatura tiveram efeitos positivos, ou seja, uma maior porcentagem de ésteres metílicos foi obtida para os valores mais elevados dessas variáveis. Brito *et al.* (2009) também estudaram o efeito da temperatura sobre a transesterificação de óleo de girassol e do óleo residual e observaram que as reações foram positivamente influenciadas pela temperatura (BRITO *et al.*, 2009).

A variável razão Mg:Al na composição do catalisador não foi significativa, dessa forma, o catalisador CHDL-3 foi escolhido para a próxima etapa de otimização. Utilizando HDL em diferentes razões Mg:Al, Cantrell *et al.* (2005) observaram que a atividade catalítica na transesterificação de tributirina com metanol aumentou com o aumento da razão Mg:Al (CANTRELL *et al.*, 2005). O tempo de reação também não foi estatisticamente significativo para a reação, para os experimentos de CCD o tempo de reação foi determinado em 2 h.

A partir dos resultados obtidos pelo planejamento fatorial fracionário e pela análise do diagrama de Pareto, as variáveis porcentagem do catalisador e temperatura foram escolhidas para a próxima etapa da otimização. Para se determinar as melhores condições de porcentagem do catalisador e de temperatura para a reação, uma otimização foi feita utilizando a metodologia de superfície de resposta (RSM) para obter valores críticos através da aplicação do CCD.

A RSM é baseada na construção de modelos matemáticos empíricos que geralmente empregam funções polinomiais, quadráticas ou de ordem superior para descreverem o sistema estudado e, conseqüentemente, dão condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até atingir uma região ótima (máximo e mínimo) da superfície de resposta investigada. A Tabela 3.6 apresenta a matriz de planejamento usada para a construção da superfície de resposta. Os valores escolhidos foram baseados nos resultados preliminares obtidos no planejamento fatorial fracionário.

**Tabela 3.6** Valores usados para a construção da superfície de resposta usando CCD

Experimento	Temperatura	Catalisador	RMN de $^1\text{H}$	Viscosidade
			Ésteres metílicos (% m/m)	Ésteres metílicos (% m/m)
1	-1	-1	10	-
2	1	-1	77	65
3	-1	1	94	100
4	1	1	95	100
5	-1,41	0	73	70
6	1,41	0	96	100
7	0	-1,41	17	12
8	0	1,41	92	97
9	0	0	95	99
10	0	0	95	99
11	0	0	93	95

Na Tabela 3.7 os níveis dos fatores estudados no CCD estão codificados para tornar o reconhecimento da estrutura do planejamento mais fácil para o leitor.

**Tabela 3.7** Correspondência entre os códigos e os valores reais no planejamento CCD com duas variáveis

Variáveis	Níveis negativos		PC	Níveis positivos	
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Temperatura (°C)	70	80	105	130	140
Catalisador (% m/m)	0,18	1,00	3,00	5,00	5,85

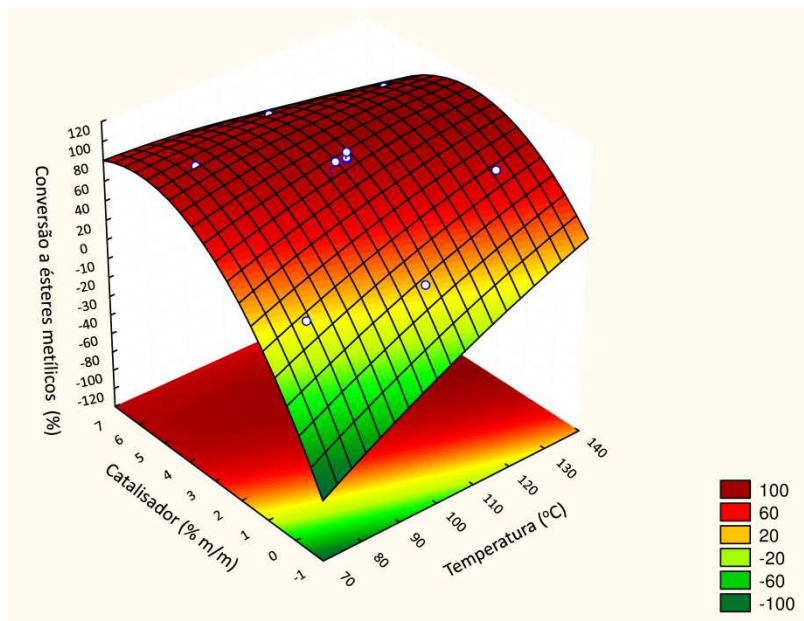
A Equação 3.1 mostra a relação funcional entre os códigos e os valores reais das variáveis, em que:  $C$  = valor codificado,  $X$  = valor verdadeiro,  $X_o$  = valor verdadeiro no ponto central,  $\Delta X$  = diferença entre o valor verdadeiro máximo e o ponto central, e  $\alpha$  = valor máximo positivo codificado. A correspondência entre valores codificados e verdadeiros das variáveis está listada na Tabela 3.7.

$$C = \left( \frac{(X - X_o)}{\Delta X} \right) \times \alpha$$

**Equação 3.1**

A superfície de resposta gerada a partir dos dados de CCD é apresentada na Figura 3.8. Este planejamento permitiu verificar a presença de um ponto crítico, por meio da aplicação do critério de Lagrange (procedimento matemático para se determinar a natureza do ponto fixo de uma função), levando à obtenção das coordenadas do ponto máximo da superfície. Os valores ótimos obtidos foram: temperatura de 114°C e porcentagem do catalisador de 4% m/m.





**Figura 3.8** Superfície de resposta para a otimização usando CCD, para a transesterificação do óleo de soja, utilizando o CHDL-3 como catalisador e 2 h de reação.

A Equação 3.2 descreve a superfície de resposta:

$$C_{E.M.} = -237,263 + 3,215 \cdot x - 0,008 \cdot x^2 + 77,734 \cdot y - 5,003 \cdot y^2 - 0,330 \cdot x \cdot y \quad \text{Equação 3.2}$$

Em que:

$C_{E.M.}$  = Conversão em ésteres metílicos (%);

$x$  = Temperatura em °C;

$y$  = Quantidade de catalisador (% m/m).

A influência de três parâmetros: a razão molar óleo de soja e metanol, a concentração de HDL calcinados utilizados como catalisadores e a temperatura de reação, foram estudadas por Silva *et al.* (2010) na transesterificação de óleo de soja com metanol. A conversão mais elevada (90,7%) foi obtida com proporção molar metanol:óleo de 13, concentração de catalisador de 5% m/m e temperatura de 230°C, com 1 h de reação. Essas condições foram aplicadas utilizando um HDL de composição  $Al/(Mg + Al) = 0,33$ , calcinado a 400°C. Para os experimentos, Silva *et al.* (2010) utilizaram um reator para altas temperaturas e pressão

(SILVA et al., 2010). As condições para a produção de ésteres metílicos utilizadas nesta tese foram mais brandas do que as utilizadas no estudo supracitado e as quantidades obtidas de ésteres metílicos foram mais elevadas (95% de conversão).

O biodiesel obtido, utilizando-se as condições ótimas, sugeridas pelo modelo proposto, também foi analisado por CG-DIC. Os resultados mostraram que o teor de mono (1,39%), di (0,25%), triglicerídeos (0,30%) e glicerina total (0,43%) foram ligeiramente superiores à especificação padrão EN 14214 (0,8; 0,2; 0,2 e 0,25%, respectivamente). O teor de ésteres encontrado foi de 96,1% e não foi detectada glicerina livre. De análises da mesma amostra, usando-se os métodos comparativos de RMN de  $^1\text{H}$  e viscosidade cinemática, foram obtidos teores de ésteres de 95,4 e 100%, respectivamente. O valor obtido por CG-DIC é confiável, uma vez que é o método recomendado pelas normas ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e EN (*Norma europeia*). Os resultados quantificados por RMN de  $^1\text{H}$  apresentaram desvio de 1% em relação ao procedimento de referência. O desvio dos resultados obtidos por viscosimetria foi de cerca de 4%. Este desvio era esperado, pois o método da viscosimetria é usado apenas como um método semi-quantitativo, conforme descrito por Sousa *et al.* (2013) (SOUSA et al., 2013). Estes resultados mostraram que o desempenho do catalisador foi satisfatório e pode ser melhorado, numa escala industrial, quando o objetivo é a produção de biodiesel especificado.

### 3.1.4 Estabilidade catalítica

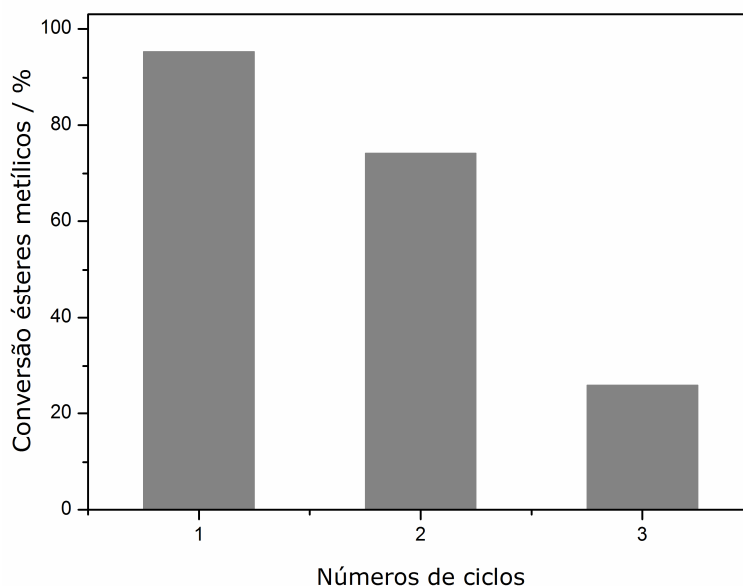
A investigação da estabilidade do catalisador heterogêneo é de suma importância. Idealmente, esses sólidos devem ser estáveis no meio reacional, possibilitando a sua recuperação e reutilização em bateladas subsequentes, trazendo ao processo vantagens ambientais e econômicas.

Para os testes de estabilidade foram utilizadas as condições determinadas no ponto ótimo pelo CCD. O catalisador utilizado imediatamente após um ciclo, sem uma nova calcinação, não apresentou atividade catalítica, possivelmente devido à adsorção de reagentes e, ou, produtos nos sítios ativos. Dessa forma, após cada ciclo de reação de transesterificação, foi realizada uma nova calcinação para que o catalisador pudesse ser reutilizado. Ao término

da reação, o catalisador recuperado foi calcinado novamente a 550°C por 4 h em atmosfera de O<sub>2</sub>.

A conversão no primeiro ciclo foi de 95%, no segundo e terceiro ciclos foram convertidos 74% e 26%, respectivamente. A Figura 3.9 apresenta as porcentagens de conversão de ésteres metílicos em função dos ciclos de reuso. O teste realizado mostrou uma desativação do catalisador com os sucessivos reusos.

Gomes *et al.* (2011) obtiveram resultados semelhantes ao deste trabalho. Eles testaram MgAl-CO<sub>3</sub>-HDL calcinados em reações de transesterificação de óleo de soja e obtiveram conversões a ésteres metílicos de 97,1%, 92,2% e 34,7%, no primeiro, segundo e terceiro ciclo, respectivamente. Os testes foram realizados utilizando 4 h de reação (GOMES *et al.*, 2011).

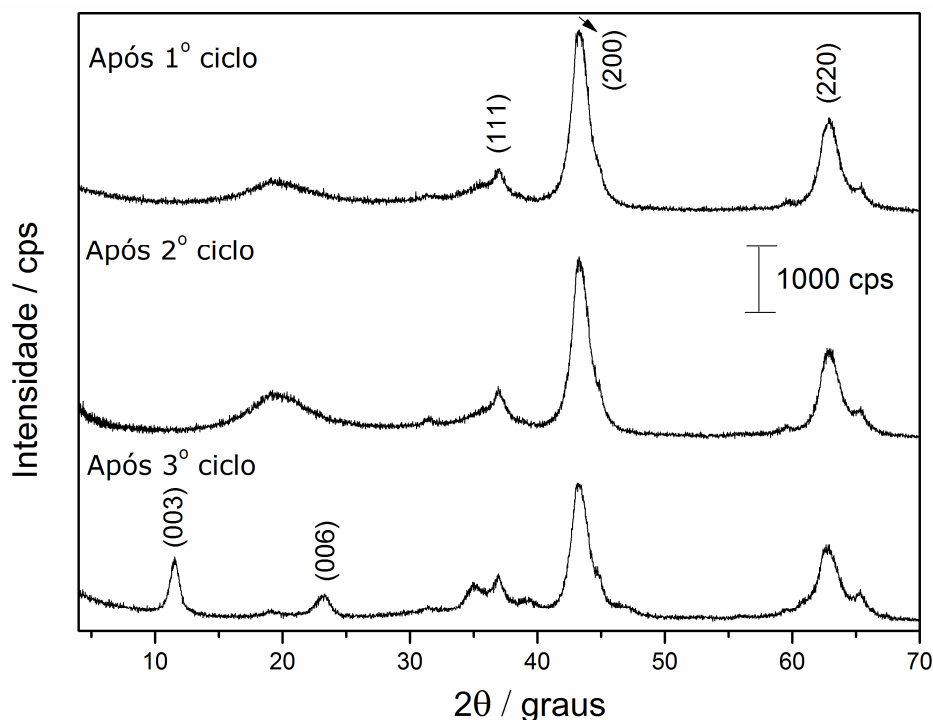


**Figura 3.9** Ciclos de uso para CHDL-3, condições determinadas pelo CCD.

Para melhor compreensão do processo de desativação, após a reação de transesterificação, o catalisador foi caracterizado por DRXP (Figura 3.10) e FTIR-ATR (Figura 3.11).

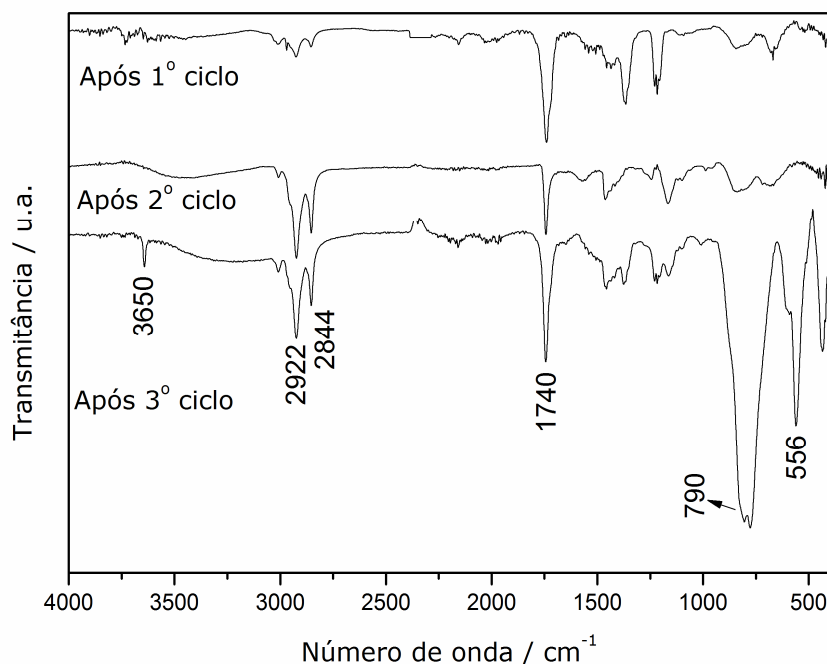
Pode ser observado nos difratogramas de raios X que o catalisador, após o primeiro e o segundo ciclos, manteve a estrutura dos HDL calcinados. No entanto, após o terceiro ciclo de reuso o catalisador apresenta novas fases, além das referentes aos óxidos. A presença dos

picos basais (00 $l$ ) com  $2\theta$  iguais a 11 e 23°, cujo espaçamento basal calculado por meio da equação de Bragg foi de 7,92 Å, sugere a ocorrência de regeneração do material lamelar com possível intercalação de OH<sup>-</sup> e, ou, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (CAVANI et al., 1991). Uma possível alternativa para evitar a regeneração do HDL, seria calciná-lo em temperatura superior a 550°C.



**Figura 3.10** Difratogramas de raios X para o CHDL-3 após sucessivas reações de transesterificação, antes do tratamento térmico de ativação.

Os espectros de FTIR-ATR (Figura 3.11) mostram que as principais bandas após os ciclos de reuso são referentes à presença do óleo de soja e, ou, biodiesel adsorvidos no catalisador. A banda em 3650  $\text{cm}^{-1}$  é característica da ligação O-H, em aproximadamente 2922  $\text{cm}^{-1}$  é característica da ligação C-H, em 2844 e 556  $\text{cm}^{-1}$  são associadas à deformação axial da ligação C-H de alcanos, em 1740  $\text{cm}^{-1}$  é característica de estiramento do grupo C=O de ácido carboxílico e éster e, ou, da presença de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. A banda em 790  $\text{cm}^{-1}$  é característica do grupo C-O, também referente a presença de ácido carboxílico e éster.



**Figura 3.11** FTIR-ATR do CHDL-3 após sucessivas reações de transesterificação, antes do tratamento térmico de ativação.

#### 3.1.4.1 Lixiviação de metais no biodiesel

Um importante parâmetro a ser investigado na catálise heterogênea é a indesejável lixiviação do catalisador, que é quantificada pelos teores de metais solubilizados no biodiesel. A concentração do metal é determinada pela especificação padrão EN 14538 e Resolução ANP 14/2012, com um limite de  $5,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  para a soma de Mg e Ca no biodiesel, o nível de Al não é controlado pelas agências reguladoras. Os resultados do teor de Mg para o biodiesel produzido nos experimentos de CCD são apresentados na Tabela 3.8.

**Tabela 3.8** Teor de Mg quantificado nos ensaios de CCD.

Experimentos	Mg ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
1	0,4
2	0,4
3	2,0
4	0,7
5	3,3
6	3,9
7	0,4
8	0,8
9	2,5
10	4,7
11	4,9

Como os catalisadores e reagentes não têm cálcio em suas formulações, os biocombustíveis estão dentro das especificações em relação a este parâmetro. Os catalisadores apresentaram uma lixiviação pouco significativa, o que garante a boa qualidade do biodiesel produzido.

#### 3.1.4.2 Efeito da umidade e ácidos graxos livres na produção de biodiesel

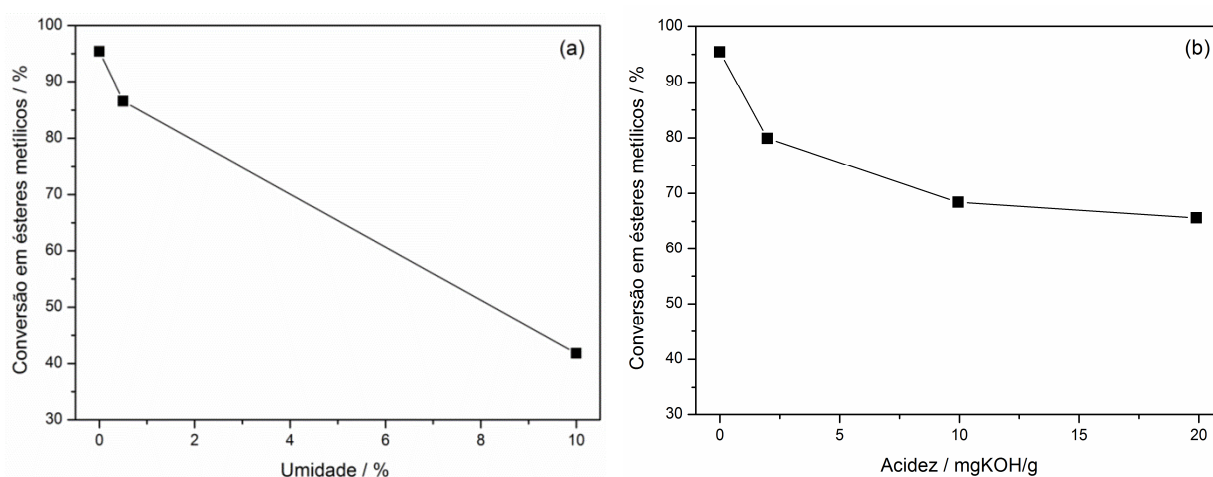
A catálise heterogênea aplicada na transesterificação para produção de biodiesel pode permitir o uso de óleos não refinados, que são matérias-primas menos nobres, como os óleos ácidos, que também podem conter água na sua composição. Comumente, esses óleos têm menores custos do que os óleos refinados, sendo interessantes para a produção de um biocombustível mais competitivo. Entretanto, a presença de ácidos graxos livres (AGL) e água nos óleos e gorduras podem representar um grande problema durante a reação de transesterificação.

Os AGL em quantidades superiores a  $1,0 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$  e água no óleo podem implicar na formação de sabão (LAM et al., 2010), isso porque, quando a água está presente, especialmente em temperaturas elevadas, pode ocorrer a hidrólise dos tri-, di- e monoglicerídeos, formando AGL. Na catálise básica, os AGL na presença de água, reagem com o catalisador produzindo sabão, numa reação conhecida como reação de saponificação. Os efeitos negativos causados pela formação do sabão são principalmente o consumo

inadequado do catalisador e a dificuldade na purificação dos produtos (ATADASHI et al., 2011). Além disso, a presença de AGL no óleo pode reagir com o catalisador básico, em menor grau com os heterogêneos do que com os homogêneos, formando sais e assim desativando o catalisador.

Para testar o efeito da umidade e dos AGL na transesterificação do óleo de soja, testes catalíticos foram realizados utilizando as condições previstas pra o ponto ótimo no CCD, os resultados são apresentados na Figura 3.12-a e Figura 3.12-b.

Para simular um óleo com elevada umidade, água destilada foi adicionada na reação de modo que a concentração de água no óleo atingisse valores de 0,5% e 10,0% m/m (Figura 3.12-a). Uma redução na conversão dos ésteres foi observada com o aumento de umidade. Esta diminuição é associada ao fato de o catalisador CHDL-3 regenerar a estrutura lamelar em contato com a água, diminuindo assim a sua atividade. Além disso, o efeito da hidrólise dos ésteres metílicos pode reduzir a conversão da transesterificação.



**Figura 3.12** Efeito da (a) Umidade e (b) AGL em reações de transesterificação utilizando o catalisador CHDL-3.

Para se estudar o efeito de AGL nas reações de transesterificação foram realizados experimentos, nos quais foi adicionado ácido oleico (ácido cis-9-octadecenóico) ao óleo de soja para aumentar a acidez do óleo de soja em 1,99, 9,95 e 19,9 mg de  $\text{KOH} \cdot \text{g}^{-1}$  (1, 5 e 10% m/m, respectivamente) (Figura 3.12-b). Foi observada uma redução na conversão a ésteres metílicos, com o aumento da acidez; com a acidez do óleo em 19,9 mg de  $\text{KOH} \cdot \text{g}^{-1}$  o valor de conversão foi de aproximadamente 66%.

É importante salientar que, no processo convencional de transesterificação básica homogênea, é recomendado que o óleo vegetal tenha um valor de acidez máximo de 1 mg de KOH·g<sup>-1</sup> (VAN-GERPEN, 2005). Em comparação com catalisadores básicos homogêneos convencionais, como o NaOH ou KOH, o catalisador sólido CHDL-3 apresentou boa tolerância ao meio ácido, apresentando conversões de ésteres metílicos de 66% mesmo em meio fortemente ácido de 19,9 mgKOH·g<sup>-1</sup>.

### 3.2 Conclusões

A utilização do planejamento fatorial permitiu a determinação dos parâmetros do processo que mais afetam a reação de transesterificação, que foram a quantidade de catalisador e a temperatura de reação. A otimização das variáveis segundo a metodologia de superfície de resposta, encontrou as seguintes condições ótimas de reação, utilizando o catalisador CHDL-3: teor de 4% de catalisador, a 115°C, durante 2 h de reação, utilizando-se uma pressão inicial de 1380 KPa de N<sub>2</sub>, levando a um biodiesel com teor de 95% de ésteres metílicos.

O teste de estabilidade do catalisador CHDL-3 mostrou que após o terceiro ciclo de transesterificação ocorreu a sua desativação. O catalisador mostrou maior resistência ao meio ácido do que à umidade, pois foi possível obter uma conversão de 66% de ésteres metílicos, utilizando um óleo com 19,9 mg de KOH·g<sup>-1</sup> de acidez.

Os resultados sugerem que o catalisador CHDL-3 é promissor para a produção de biodiesel em condições mais brandas que as usualmente utilizadas para catálise heterogênea, podendo inclusive ser adequado para processar com óleos de alta e baixa acidez.



#### **4 HIDROCALUMITA CALCINADA COMO CATALISADOR EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

Entre os catalisadores heterogêneos estudados para a transesterificação, destacam-se os óxidos (DI-SERIO et al., 2008; LEE et al., 2009). Especialmente o CaO que tem elevada força básica e baixo custo de produção (REFAAT, 2011). Esse material pode ser obtido comercialmente na forma pura ou de misturas de óxidos, além de ser sintetizado a partir da calcinação de hidróxidos. Apesar de ser bastante ativo para transesterificação, o aumento da atividade catalítica do CaO ainda é essencial para a obtenção de um catalisador que seja competitivo com os catalisadores homogêneos usados na obtenção industrial de biodiesel. Assim, os desafios atuais envolvendo a utilização de CaO como catalisador para transesterificação consistem em aumentar sua atividade catalítica, bem como melhorar sua estabilidade, minimizando a lixiviação de  $\text{Ca}^{2+}$  para a solução.

Esta parte da tese tem como objetivos: (i) realizar a síntese e a caracterização de um óxido misto de Ca e Al, a partir do composto do tipo da hidrocalumita, (ii) utilizar o material produzido como catalisador em reações de transesterificação (rotas etílica e metílica), utilizando o óleo de soja refinado e o óleo bruto da amêndoa da macaúba e (iii) comparar os resultados com o CaO comercial.

Deve-se ressaltar que estudos referentes à produção de biodiesel de macaúba são escassos na literatura, especialmente aqueles que utilizam a via etílica catalisada por derivados de HDL, o que consiste um trabalho inédito. O estudo do biodiesel de macaúba é relevante uma vez que a palmácea é nativa no Brasil e existe em ampla ocorrência no estado de Minas Gerais. Recentemente, foi considerada uma prioridade pelo governo mineiro através da Lei 19.485/2011 – Pro-Macaúba, que instituiu a política estadual de incentivo ao cultivo, à extração, à comercialização, ao consumo e à transformação da macaúba (Lei nº 19.485, 2011).

## 4.1 Resultados e discussão

### 4.1.1 Caracterização do óleo da amêndoa da macaúba

O óleo de amêndoa da macaúba (OAM) apresentou acidez de 4,9% (9,7 mg KOH·g<sup>-1</sup>) e 763,9 mg·kg<sup>-1</sup> de umidade, valor próximo ao encontrado para o óleo de soja refinado (713 mg·kg<sup>-1</sup>). A Tabela 4.1 apresenta os resultados de composição do óleo bruto da amêndoa da macaúba e também do óleo de soja utilizado. A composição do OAM em ácidos graxos foi predominante de cadeias saturadas 64,72%, ao contrário do óleo de soja que apresentou maior predominância de insaturados (79,70%). O OAM apresentou massa molar de 751 g·mol<sup>-1</sup>, enquanto o óleo de soja refinado tem massa molar de 1288 g·mol<sup>-1</sup>.

**Tabela 4.1** Composição dos óleos utilizados nas reações de transesterificação

Óleo da amêndoa da macaúba		Óleo de soja	
Ácido graxo	(%)	Ácido graxo	(%)
C6:0	0,07	C10:0	0,11
C8:0	2,83	C12:0	0,78
C10:0	3,41	C14:0	0,23
C11:0	0,15	C16:0	13,51
C12:0	35,43	C17:0	0,07
C14:0	9,83	C18:0	3,45
C16:0	9,41	C20:0	0,14
C18:0	3,59	C21:0	0,07
C18:1	30,15	C16:1	0,09
C18:2	5,12	C18:1	24,04
		C18:2	50,50
		C18:3	5,07

Trabalhos na literatura mostram composições do óleo de soja e da amêndoa da macaúba próximas às relatados neste trabalho (HIANE et al., 2005; SILVA et al., 2016).

A viscosidade cinemática dos óleos estudados foi medida, o óleo de soja apresentou viscosidade de  $32,6 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e o OAM de  $35,0 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Esse resultado pode ser explicado pelo fato do óleo de soja ser mais insaturado, apesar de ter uma massa molar média mais elevada que o OAM (DEMIRBAS, 2008).

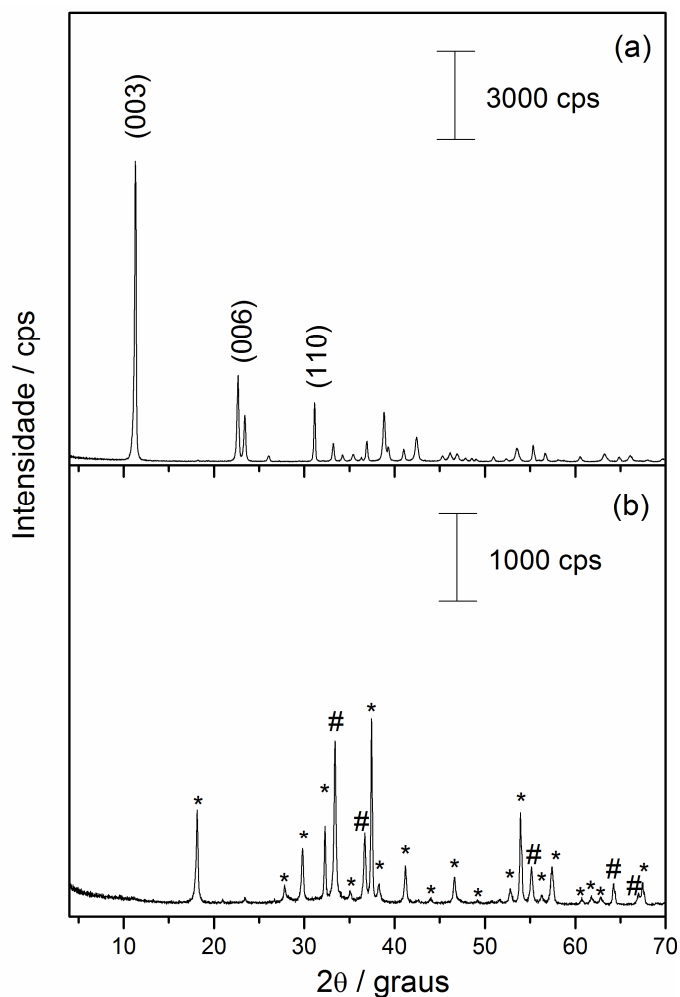
#### 4.1.2 Caracterização do catalisador

Os difratogramas de raios X do  $\text{Ca}_2\text{Al}$  e  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$  são apresentados na Figura 4.1. A existência do composto lamelar pôde ser confirmada por DRXP através da repetição dos picos basais característicos de composto do tipo da hidrocalumita.

O difratograma da Figura 4.1-a é característico da hidrocalumita, com alta intensidade para as reflexões a valores baixos de  $2\theta = 11^\circ$  (003),  $22^\circ$  (006) e  $31^\circ$  (110), conforme dados da literatura (KUWAHARA et al., 2012). Estes padrões de DRXP podem ser atribuídos a uma estrutura hexagonal, com simetria romboédrica R3 (ROUSSELOT et al., 2002). A alta intensidade dos picos basais, relacionados com a pequena largura na meia-altura, evidencia a formação de um composto lamelar com excelente organização estrutural e pureza de fase.

O valor de espaçamento basal encontrado para o  $\text{Ca}_2\text{Al}$ , calculado através da equação de Bragg, foi de  $8,19 \text{ \AA}$ , característico para intercalação de ânions cloreto entre as lamelas inorgânicas (VIEILLE et al., 2004). Os valores dos parâmetros  $a$  e  $c$  foram  $3,06$  e  $24,57 \text{ \AA}$ , respectivamente.

Após a calcinação a  $750^\circ\text{C}$ , é possível notar o colapso da estrutura lamelar (Figura 4.1-b), o material calcinado apresentou novas fases de mayenita ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) e de  $\text{CaO}$ , identificadas com os símbolos \* e #, respectivamente (SANKARANARAYANAN et al., 2012).

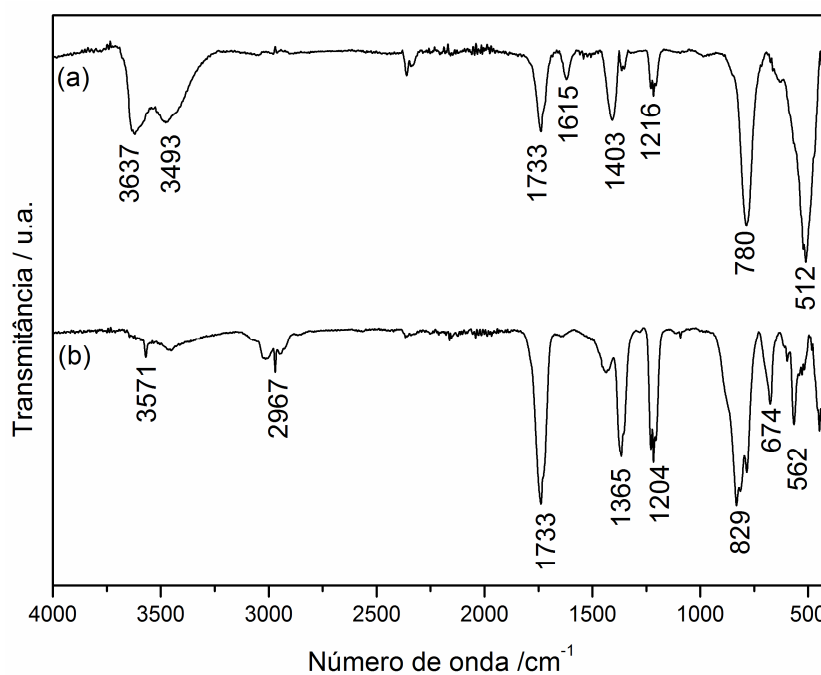


**Figura 4.1** Difrátogramas de raios X para (a) Ca<sub>2</sub>Al e (b) Ca<sub>2</sub>Al-c. \* Picos característicos de mayenita (Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>) e # picos característicos de CaO.

Os espectros de FTIR-ATR para o Ca<sub>2</sub>Al e o Ca<sub>2</sub>Al-c são apresentados na Figura 4.2. É possível observar para o material de partida a existência de uma banda larga na região entre 3637 e 3493 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento da ligação O-H das moléculas de H<sub>2</sub>O de hidratação, água de cristalização e também dos grupos hidroxila presentes nas lamelas. A presença de CO<sub>2</sub> fisicamente adsorvido e não intercalado é evidenciado pela presença da banda relativamente fraca em 1403 cm<sup>-1</sup>, típica de vibrações O-C-O (BÖKE et al., 2004). A banda de fraca intensidade em 1615 cm<sup>-1</sup> é atribuída às deformações angulares simétricas no plano das ligações O-H nas moléculas de água livre (LIU et al., 2013). As bandas em 1733 e 1216 cm<sup>-1</sup> são atribuídas aos vários modos vibracionais dos ânions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> intercalados e, ou, adsorvidos, presentes devido a contaminações. A banda em 780 cm<sup>-1</sup> é atribuída à vibração de

alongamento da ligação Al-O, já a banda em  $512\text{ cm}^{-1}$  é característica da ligação Ca-O (YANISHEVSKII, 1992; SHUZHI et al., 1999).

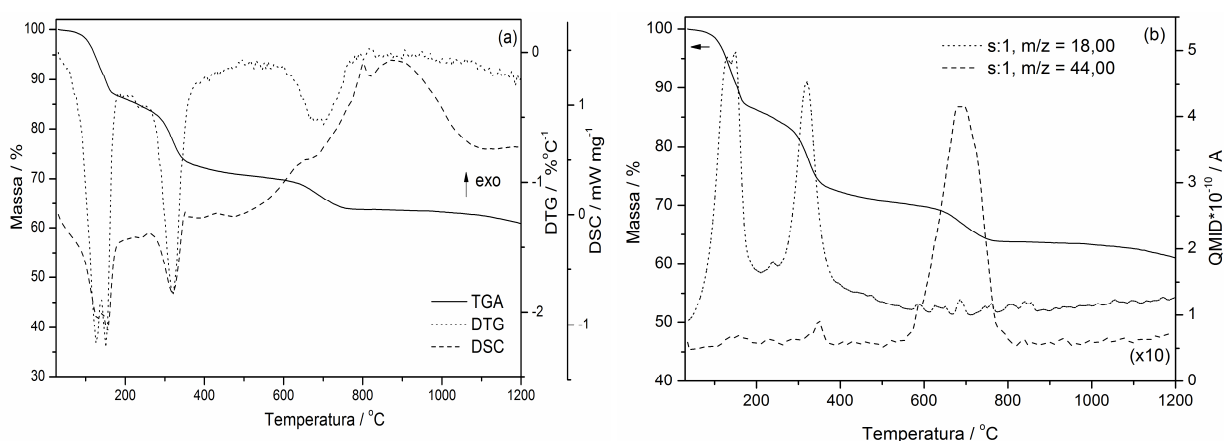
No espectro do material calcinado (Figura 4.2-b) é possível observar que ocorre uma diminuição da intensidade das bandas na região entre  $3700$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$ , devido ao processo de calcinação que diminui a quantidade de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e íons  $\text{OH}^-$  presentes no material. A banda fraca na região de  $3000\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à interação de H-OH e  $\text{Cl}^-$ ; a banda em  $1365\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a  $\text{CO}_3^{2-}$  ligado e, ou, adsorvido. A presença de  $\text{CO}_2$  na HDL calcinado pode ser devida ao manuseio da amostra durante a análise (LIU et al., 2013). A banda em  $829\text{ cm}^{-1}$  é característica do estiramento de C-O e as bandas em  $674$  e  $562\text{ cm}^{-1}$  são referentes à ligação metal-oxigênio-metal (Ca e Al).



**Figura 4.2** Espectros de FTIR-ATR dos materiais (a)  $\text{Ca}_2\text{Al}$  (b)  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$ .

A Figura 4.3 apresenta os resultados da análise TGA-DSC-MS para o  $\text{Ca}_2\text{Al}$ , realizada em atmosfera de ar sintético. A primeira etapa de decomposição térmica ocorre da temperatura ambiente até  $190^\circ\text{C}$ , com perda de massa de 13,6% (DTG picos a  $125$  e  $150^\circ\text{C}$ ). Nessa faixa de temperatura, a curva DSC exhibe um processo endotérmico e o MS detecta o fragmento  $m/z = 18$  (Figura 4.3-b), atribuído à desidratação  $\text{Ca}_2\text{Al}$  isto é, a liberação de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  intercalada e, ou, adsorvida na estrutura da amostra. Entre  $190^\circ\text{C}$  a  $570^\circ\text{C}$

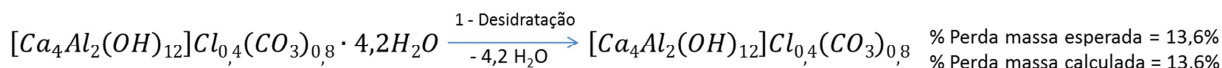
(DTG pico a 320°C) um processo endotérmico está relacionado com perda de massa de 16,3% e de liberação de água (MS detecta um fragmento com  $m/z = 18$ ), que pode ser atribuído à desidroxilação das lamelas (segundo evento). Aproximadamente 6,3% de massa da amostra é perdido entre 570°C e 750°C (DTG pico em 690°C; processo exotérmico), a curva MS indica a liberação de um fragmento de baixa intensidade com  $m/z = 44$  (amplificado em 10 vezes, Figura 4.3-b), atribuído a descarbonatação da amostra (terceiro evento). Apesar das precauções para evitar o contato da suspensão alcalina com o CO<sub>2</sub> atmosférico, o carbonato está presente na amostra Ca<sub>2</sub>Al (VIEILLE; ROUSSELOT; et al., 2003). Acima de 750°C, observa-se principalmente um evento exotérmico e uma diminuição suave de massa que se intensifica perto de 1200°C, o que sugere que um evento deve ocorrer acima da temperatura limite de operação do equipamento utilizado. A variação de massa entre 800°C e 1200°C é pequena (cerca de 2,7%) e ocorre lentamente, não permitindo que se caracterize por MS as espécies que são liberadas da amostra. O resíduo do Ca<sub>2</sub>Al a 1200°C é de 61% em massa.



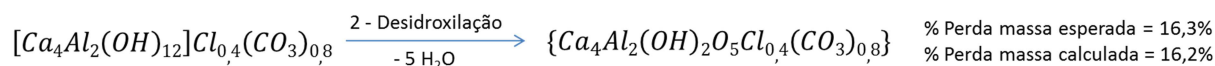
**Figura 4.3** Curvas de (a) TGA-DTG-DSC (b) TGA-MS do Ca<sub>2</sub>Al em atmosfera de ar. (O sinal para a razão  $m/z = 44$  foi multiplicado por 10).

Mesbah *et al.* relataram a existência de um composto com fórmula geral  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6](\text{Cl}_{1-x}(\text{CO}_3)_{x/2}) \sim 2.25\text{H}_2\text{O}$ , na qual cloreto e ânions carbonato são co-intercalados no domínio interlamelar (MESBAH; RAPIN; et al., 2011; MESBAH; CAU-DIT-COUMES; et al., 2011). Tendo em vista estes estudos e os dados da análise térmica do Ca<sub>2</sub>Al, a composição química  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.2}(\text{CO}_3)_{0.4} \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$  (277,9 g·mol<sup>-1</sup>) é proposta para hidrocalumita sintetizada neste trabalho. Levando em conta esta proposta, as etapas de decomposição podem ser interpretadas da seguinte forma: A desidratação da hidrocalumita

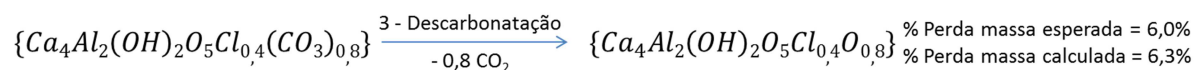
(etapa 1) ocorre até 200°C, conforme observado na literatura (MESBAH; RAPIN; et al., 2011; GRISHCHENKO et al., 2013):



Tal como observado em outros estudos (VIEILLE; ROUSSELOT; et al., 2003; PÉREZ-BARRADO et al., 2013) o segundo caso de perda de massa (190°C a 570°C) corresponde a um processo desidroxilação parcial:



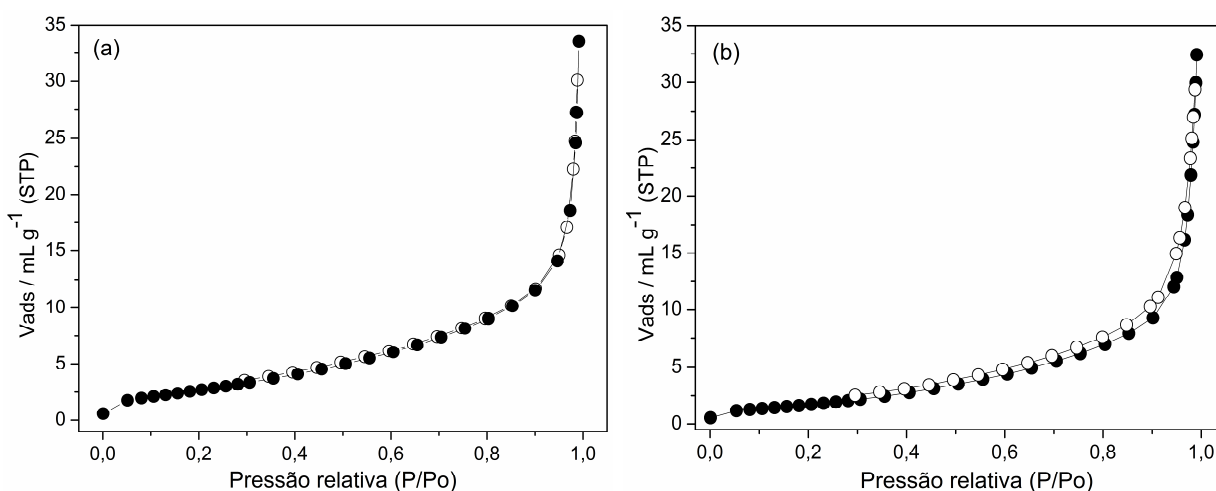
Esperava-se uma perda de massa de 19,4%, se houvesse a desidroxilação completa das lamelas. Dados de difração de raios X *in situ* demonstraram que o produto formado após o passo 2 é amorfo, CaCO<sub>3</sub> cristalino é formado a 500°C e convertido em CaO acima de 700°C (VIEILLE; ROUSSELOT; et al., 2003). A curva MS indica que o CO<sub>2</sub> (e não HCl ou H<sub>2</sub>O) é perdido no terceiro evento de decomposição (Figura 4.3), como também foi observado anteriormente na literatura (GRISHCHENKO et al., 2013). A descarbonatação (passo 3) pode abranger principalmente carbonato intercalado entre as camadas:



Levando em conta o perfil do DRXP do produto obtido a 750°C (Figura 4.1-b), os cátions de cálcio e de alumínio e o ânion óxido são organizados em Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> cristalino e de CaO, fases não cristalinas devem estar presentes. Em alguns trabalhos foi detectado a fase de Ca(OH)Cl pela DRXP do resíduo obtido em torno 900°C - 1000°C. Em temperaturas maiores do que 830°C - 1000°C foi observado a liberação de cloreto como fragmento de HCl (DOMÍNGUEZ et al., 2011; GRISHCHENKO et al., 2013). Assim, a perda de massa observada em aproximadamente 1000°C na Figura 4.3 está relacionada com a decomposição das fases contendo os ânions Cl<sup>-</sup> e OH<sup>-</sup>.

A temperatura de calcinação, escolhida com base nas análises de TGA-DSC-MS para a formação do óxido misto, foi de 750°C. De acordo com a literatura, nessa temperatura de calcinação há a formação de sítios de forte basicidade a partir da hidrocalumita (LÓPEZ-SALINAS et al., 1995).

As isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para o Ca<sub>2</sub>Al e o Ca<sub>2</sub>Al-c são apresentados na Figura 4.4. Os valores de área superficial específica encontrados para a Ca<sub>2</sub>Al e Ca<sub>2</sub>Al-c foram 10,7 e 6,0 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, respectivamente, considerados baixos. Os materiais apresentaram praticamente os mesmos valores de volume total de poro, 4,86·10<sup>-2</sup> e 4,85·10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> para o Ca<sub>2</sub>Al e Ca<sub>2</sub>Al-c, respectivamente. De forma geral, os HDL após serem submetidos a processos de calcinação em temperaturas adequadas, aumentam os seus valores de área superficial específica e volume de poros, uma vez que a desestruturação das lamelas contribui para a formação de micro e, ou, mesoporos. No entanto, este comportamento não foi observado para o Ca<sub>2</sub>Al e Ca<sub>2</sub>Al-c. A principal razão para isso é a presença de fases muito cristalinas de mayenita e CaO no material calcinado, identificadas no difratograma da Figura 4.1-b. A área superficial específica está relacionada diretamente com o estado de divisão do sólido. Assim, o aumento de tamanho de partícula ocasiona uma menor área superficial específica.



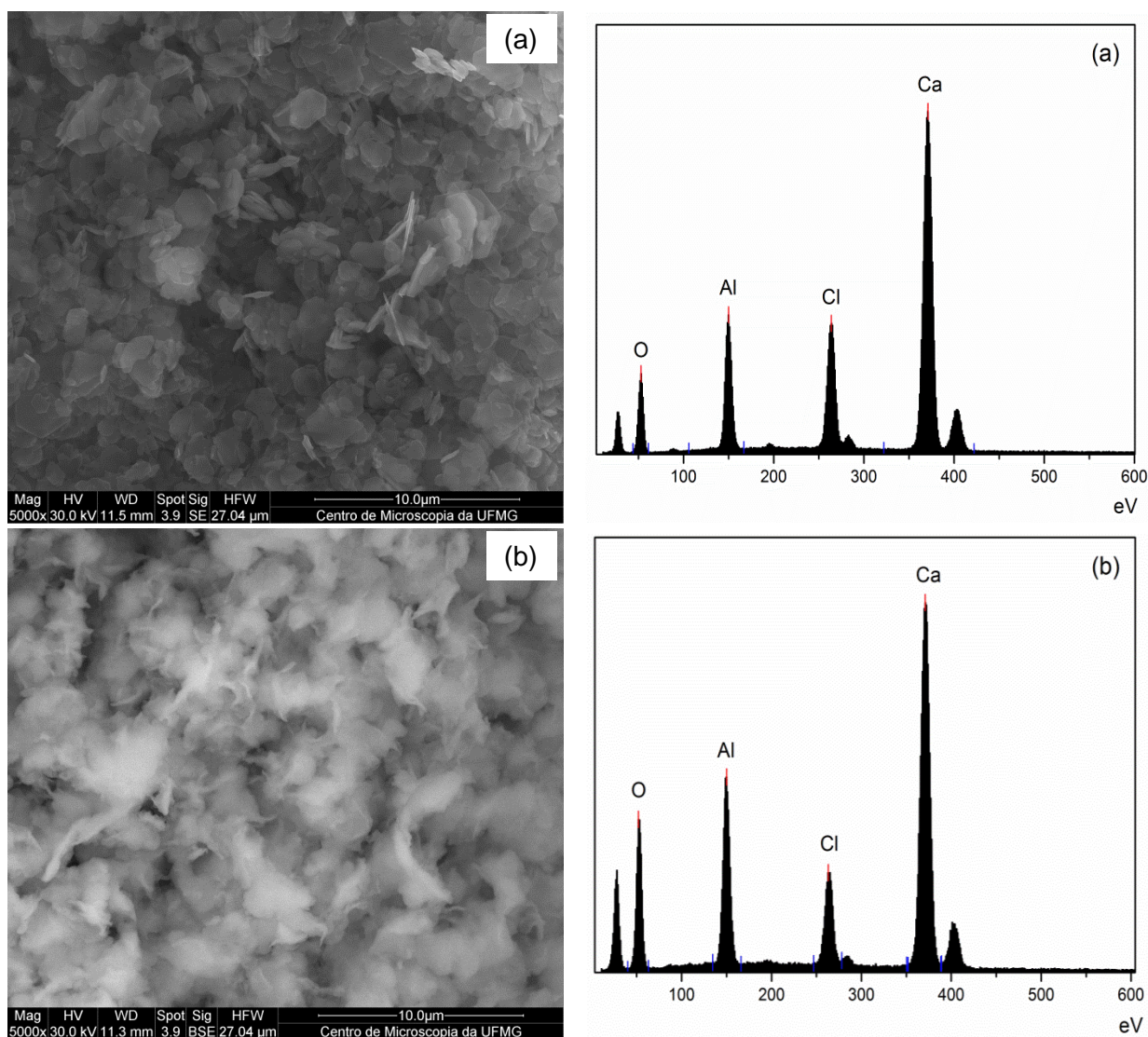
**Figura 4.4** Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para (a) Ca<sub>2</sub>Al e (b) Ca<sub>2</sub>Al-c.

As imagens obtidas por MEV e os espectros de EDS das amostras de Ca<sub>2</sub>Al e Ca<sub>2</sub>Al-c são apresentadas na Figura 4.5-a e Figura 4.5-b, respectivamente. A micrografia do Ca<sub>2</sub>Al



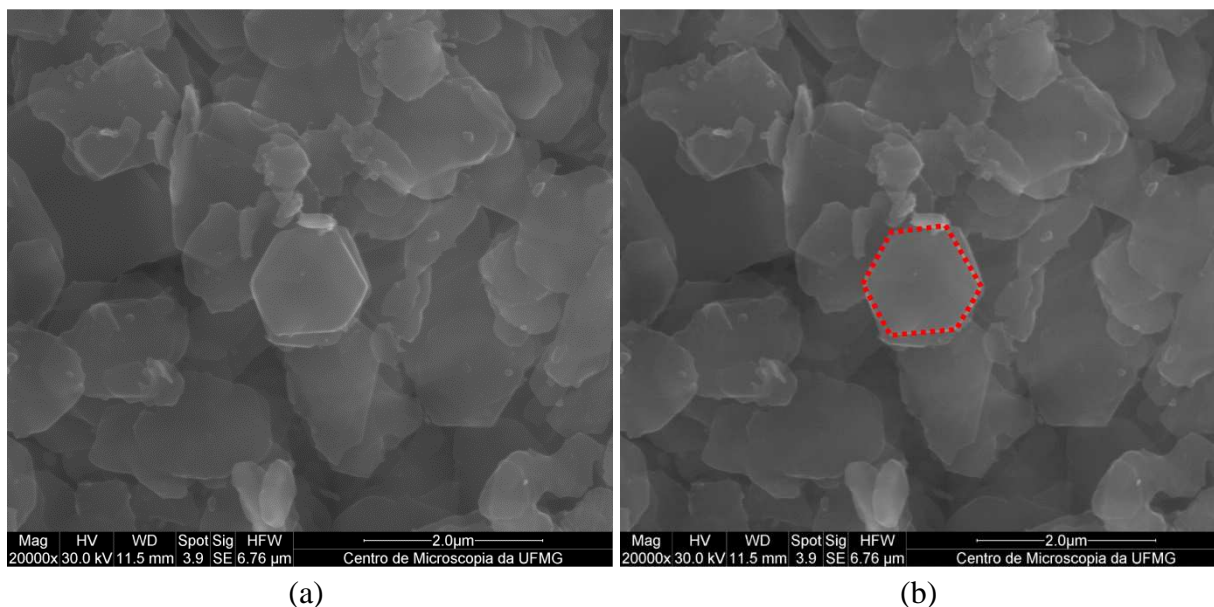
apresenta partículas com aspecto hexagonal que são formas características de compostos da família dos HDL. O  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$ , como esperado, apresenta uma morfologia muito distinta do seu precursor, com a presença de agregados compactos sem regularidade ou forma definida.

Os espectros de EDS apresentam de forma qualitativa a composição de  $\text{Ca}_2\text{Al}$  e  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$  (Figura 4.5-b). A presença de cloro em  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$  valida os resultados de TGA-DSC-MS em que a temperatura de  $750^\circ\text{C}$  não é suficiente para a remoção de cloro.



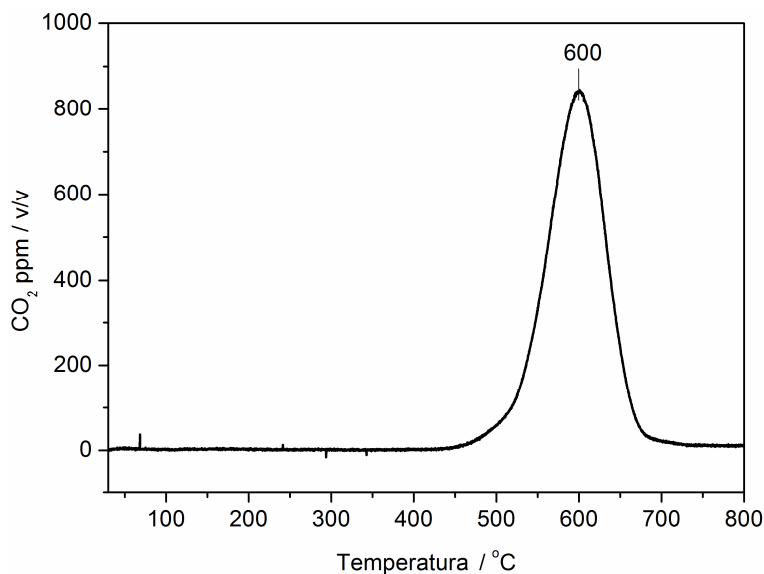
**Figura 4.5** Imagens representativas de MEV (esquerda) e espectros de EDS (direita), para (a)  $\text{Ca}_2\text{Al}$  (b)  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$  (Barra de escala 10  $\mu\text{m}$ ).

Em uma micrografia com maior ampliação do  $\text{Ca}_2\text{Al}$  (Figura 4.6) é possível observar o hábito cristalino hexagonal obtido no material sintetizado (TAYLOR, 1973; REARDON; VALLE, DELLA, 1997).



**Figura 4.6** Imagens representativas de MEV para  $\text{Ca}_2\text{Al}$  (Barra de escala = 2,0  $\mu\text{m}$ ). (a) Imagem original. (b) Imagem com um dos hexágonos destacados.

A Figura 4.7 apresenta os resultados da análise de TPD- $\text{CO}_2$ . A amostra de  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$  apresenta uma quantidade elevada de  $\text{CO}_2$  desorvido ( $75,2 \cdot 10^4$  ppm v/v), que está relacionada com a quantidade de sítios básicos existente nesse material. A temperatura de desorção de  $\text{CO}_2$  a  $600^\circ\text{C}$  indica a presença de sítios de força básica alta (DÍEZ et al., 2003). Lopez-Salina e colaboradores (1995) sintetizaram composto do tipo da hidrocalumita e observaram que ao ser calcinada, no intervalo de temperatura de  $700$  a  $900^\circ\text{C}$ , os materiais continham quase que exclusivamente (60-93%) sítios de basicidade considerada forte, atribuídas a espécies isoladas de  $\text{O}^{2-}$ . Utilizando temperaturas de calcinação menores do que  $700^\circ\text{C}$ , esses autores obtiveram diferentes perfis de basicidade, coexistindo sítios de média e fraca basicidades (LÓPEZ-SALINAS et al., 1995). O resultado obtido experimentalmente nesta tese (Figura 4.7) está de acordo com resultados encontrados na literatura (LÓPEZ-SALINAS et al., 1995; DÍEZ et al., 2003).



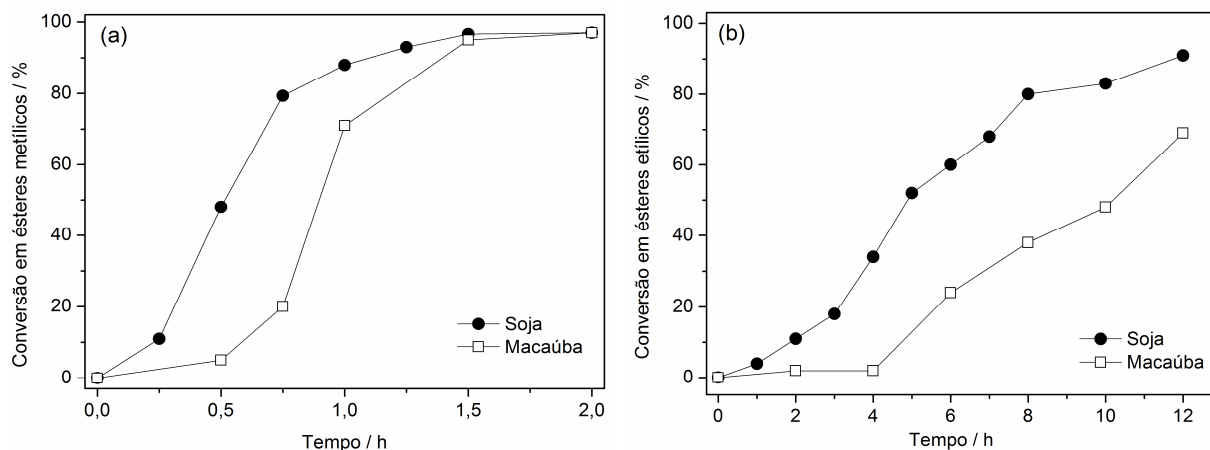
**Figura 4.7** Perfil de dessorção de CO<sub>2</sub> a temperatura programada do Ca<sub>2</sub>Al-c.

### 4.1.3 Testes catalíticos

O método utilizando cromatografia gasosa proposto pelas legislações EN 14214 e CNS 15072 é usado para determinar o teor de FAME nas amostras de biodiesel. Porém, essa técnica não é adequada para medir teores de ésteres de álcoois superiores e amostras com alto teor de intermediários, pois esses compostos podem causar problemas de entupimento na coluna cromatográfica. Por esse motivo, a espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H foi usada para determinar o teor de éster ao longo da reação, tanto nas reações de transesterificações com metanol e como com etanol (BEJAN et al., 2014). O teor de FAME foi analisado de acordo com a metodologia proposta por Gelbard *et al.* enquanto que o teor de FAEE foi determinado de acordo com método proposto por Ghesti *et al.* (GELBARD et al., 1995; GHESTI et al., 2007).

Foram construídas curvas de conversões a ésteres em função do tempo para as reações de transesterificações, utilizando óleo de soja e óleo da amêndoa da macaúba (OAM), ambas com o catalisador a 3% (m/m) e razão álcool: óleo de 14:1. As curvas de conversão em função do tempo para as reações de transesterificação, utilizando os álcoois metanol e etanol, são apresentadas nas Figura 4.8-a e Figura 4.8-b, respectivamente.

O óleo de soja refinado industrialmente foi usado por ser a matéria-prima mais utilizada no Brasil e nos Estados Unidos para a produção de biodiesel. Já o óleo da amêndoa da macaúba foi investigado por ser um óleo bruto, de composição diferenciada e de maior acidez. Também é uma matéria-prima com grande disponibilidade no estado de Minas Gerais, com sustentabilidade econômica e interesse industrial.



**Figura 4.8** Variação da conversão em função do tempo para a reação de transesterificação, utilizando  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$ , óleo de soja e óleo da amêndoa da macaúba: (a) rota metílica e (b) rota etílica.

A reação com o óleo da amêndoa da macaúba (OAM) apresentou uma inércia inicial maior que a observada para o óleo de soja, tanto na rota metílica (Figura 4.8-a) quanto na rota etílica (Figura 4.8-b), o que significa uma maior demora em começar a conversão. Embora tenha um maior período de indução utilizando o OAM, com 2 h de reação atinge-se o mesmo valor de conversão na rota metílica.

Utilizando o óleo de soja, foi possível obter com 1 h de reação uma conversão a FAME de 88% e com 1,5 h a conversão foi de cerca de 97% (Figura 4.8-a). Nas mesmas condições, a conversão em FAEE foi mais lenta, com 2 h de reação a conversão foi de 11% e com 12 h foi de 91% (Figura 4.8-b). Os resultados indicam uma reação mais lenta para a etanolise, se comparado à metanolise dos óleos estudados, como já era esperado (MENEGHETTI et al., 2006).

Os resultados da transesterificação do OAM, que são poucos estudados para produção de biocombustíveis, foram animadores, pois também apresentaram uma elevada conversão,

pois com 1 h de reação foram obtidos 71% de FAME e com 1,5 h a conversão foi de 95%. Wang *et al.* conseguiram um rendimento de 90% de FAME de colza (canola) após 3 h de reação, utilizando uma razão metanol: óleo de 15:1, a partir do uso de óxidos básicos de Ca/Al a 6%, o teor de catalisador usado por Wang *et al.* é o dobro do utilizado em nosso estudo, mantendo similar a razão de álcool/óleo (WANG *et al.*, 2013).

O OAM apresentou uma conversão mais lenta na rota etílica, pois foram necessárias 12 h para obtenção de 69% de FAEE. Esses resultados mostraram que para a etanolise, a taxa de conversão do OAM é mais lenta se comparada ao óleo refinado de soja, pois com 12 h atingiu-se cerca de 90% de FAEE, utilizando óleo de soja.

Na Tabela 4.2 são mostrados os valores encontrados para  $k'$  (constante de velocidade aparente) calculados para cada reação estudada. As reações de transesterificação usando etanol, independentemente do tipo de óleo utilizado, apresentaram menor valor de  $k'$ . Isso pode ser explicado porque o metanol possui uma maior acidez ( $pK_a = 15,5$ ) quando comparado ao etanol ( $pK_a = 15,9$ ), sendo um ácido ligeiramente mais forte, ele favorece a reação de transesterificação (LANG *et al.*, 2001). Outra característica é que o etanol é mais higroscópico que o metanol, podendo absorver  $H_2O$  do meio, essa  $H_2O$  pode modificar a estrutura do catalisador, desativando-o. Além disso, a água no meio reacional pode levar a reações paralelas como a hidrólise dos triglicerídeos produzindo AGL, desfavorecendo a conversão a ésteres etílicos.

**Tabela 4.2** Valores de constante de velocidade aparente utilizando óleo de soja refinado e óleo da amêndoa da macaúba, com metanol e etanol.

Matéria-prima	Metanol		Etanol		$k'$ metanol/ $k'$ etanol
	$k'$ ( $h^{-1}$ )	$R^2$	$k'$ ( $h^{-1}$ )	$R^2$	
Soja	2,88	0,98	0,22	0,98	13,1
Macaúba	2,57	0,95	0,13	0,95	19,8

As constantes de velocidade aparente obtidas para a metanolise, com os diferentes óleos testados, mostram uma constante um pouco menor para o óleo bruto da amêndoa.

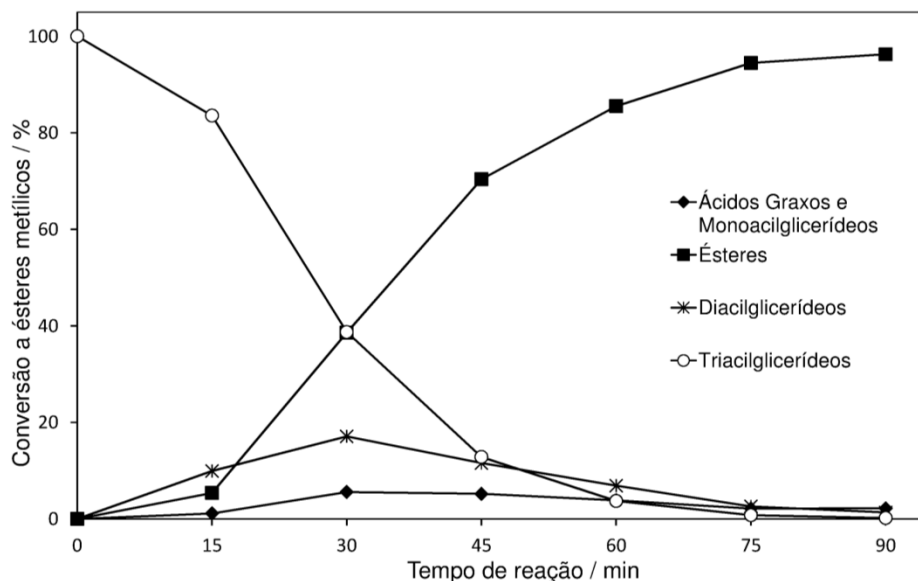
A diferença de velocidade encontrada nas reações foi medida pela razão entre as constantes de velocidade aparente. Na rota etílica a razão  $k'$  (soja) /  $k'$  (amêndoa da macaúba) = 1,7; enquanto que para a rota metílica a razão  $k'$  (soja) /  $k'$  (amêndoa da macaúba) = 1,1. A

maior diferença obtida na rota etílica pode estar associada ao efeito benéfico do co-solvente do etanol para o óleo de soja, cujas cadeias são maiores que no OAM e, portanto, com maior contribuição de grupos apolares. O efeito de co-solvente é a capacidade de o etanol se misturar parcialmente ao óleo, aumentando o contato e a miscibilidade dos reagentes e favorecendo a reação. No caso do óleo OAM as cadeias são curtas e este efeito é menor.

Os menores valores de  $k'$  encontrados para a reação de transesterificação utilizando o OAM em relação ao óleo de soja, de uma forma geral, podem ser devidos às diferentes composições desses óleos, sendo que o OAM possui mais cadeias saturadas do que o óleo de soja (conforme mostrado na Seção 4.1.1). Uma maior quantidade de cadeias saturadas presentes nos óleos ocasiona uma maior viscosidade (óleo bruto da amêndoa da macaúba  $35,0 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e óleo refinado de soja  $32,6 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) o que dificulta a etapa de difusão. Além disso, o OAM possui uma acidez de 4%, enquanto o óleo de soja possui valor menor que 1%, esses ácidos graxos livres são propensos a realizarem reações paralelas não desejáveis com catalisadores de caráter básico, como, por exemplo, a saponificação. Essas reações paralelas podem desativar o catalisador, diminuindo a velocidade da reação de transesterificação. O óleo bruto também pode conter impurezas que podem adsorver no catalisador, competindo com os sítios catalíticos utilizados na transesterificação.

A importância da calcinação do HDL para gerar as espécies catalíticas ativas deve ser destacada. Para tal fez-se um teste de aplicação do HDL sem prévia calcinação. Usando as mesmas condições de reação, o  $\text{Ca}_2\text{Al}$  foi utilizado como catalisador na transesterificação do óleo de soja com metanol por 8 h, resultando em uma conversão de FAME de apenas 12%, indicando que a calcinação é uma etapa imprescindível, sendo os óxidos gerados após o tratamento térmico, ativos como catalisador.

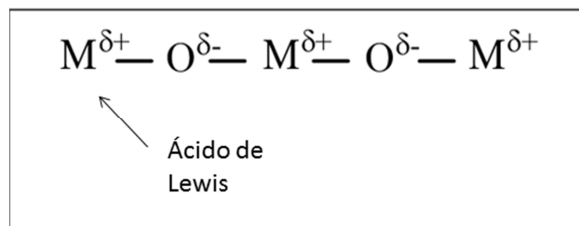
Foi realizada a quantificação dos intermediários de reação, mono e diglicerídeos, em função do tempo de reação (Figura 4.9). A reação foi feita utilizando o  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$ , óleo de soja e metanol. Observa-se que a concentração dos intermediários é relativamente baixa ao longo da reação, o que está de acordo com a literatura e confirma a aproximação utilizada no modelo cinético (KNOTHE et al., 2005; STAMENKOVIĆ et al., 2008; ZANETTE et al., 2011).



**Figura 4.9** Variação da composição da reação de transesterificação em função do tempo.

Também foram realizados testes com óleo de soja e metanol, sem adição de catalisador, denominado o “branco”, sendo obtido apenas 0,4% de FAME após 8 h de reação, indicando não ser possível realizar a transesterificação sem catalisador.

Os produtos obtidos após a transesterificação do OAM por via metílica apresentaram acidez menor que 1%, ocorrendo uma diminuição desse parâmetro em relação ao óleo de partida, que possuía 4% de acidez inicial. Segundo Silva *et al.* ao utilizarem hidrotalcitas calcinadas na transesterificação de um óleo ácido (acidez de 9,5%), também observaram que a acidez dos produtos diminuiu a 1%. Os autores concluíram que a hidrotalcita calcinada apresenta atividade catalítica para a transesterificação de triglicerídeos e também na esterificação dos ácidos graxos e que esta atividade está relacionada aos sítios ácidos de Lewis gerados pela calcinação das hidrotalcitas (SILVA *et al.*, 2010). Possivelmente o mesmo possa ter ocorrido com o  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$ , devido às características semelhantes dos catalisadores usados por Silva *et al.* (2010) e o deste estudo. Testes preliminares foram realizados utilizando o  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$  na esterificação de ácido oléico, os resultados mostraram que após 8 h de reação foi possível diminuir a acidez em 18%. A atuação destes catalisadores na esterificação pode ser explicada pela presença de sítios ácidos, Figura 4.10, visto que a esterificação de AGL é catalisada por ácidos.



**Figura 4.10** Estrutura da superfície dos óxidos metálicos derivado de HDL e a presença de sítios ácidos.

#### 4.1.4 Óxidos comerciais

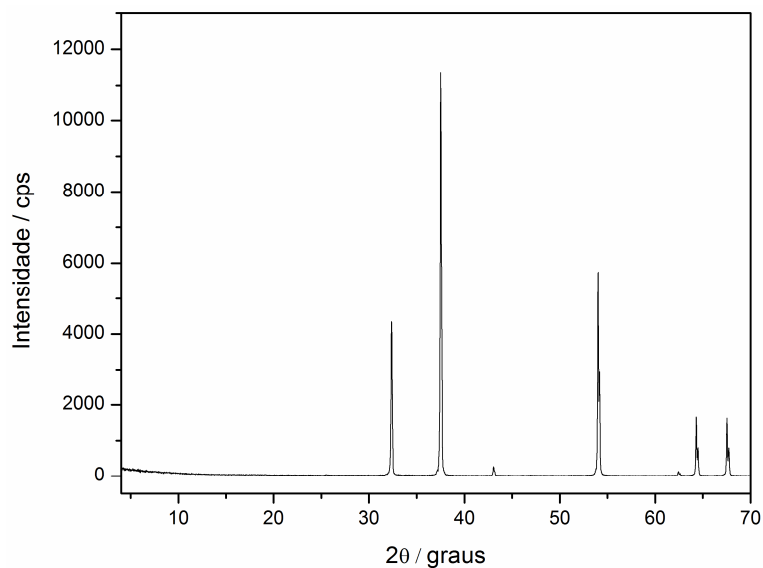
Para efeito de comparação com o desempenho do  $Ca_2Al-c$ , também foram realizadas reações de transesterificação utilizando o  $CaO$  tratado termicamente como catalisador. Conforme relatado no Capítulo 1, o  $CaO$  foi escolhido por ser entre os óxidos metálicos, o mais atraente e viável para a reação transesterificação.

Assim como os HDL, os óxidos comerciais sem tratamento térmico prévio não apresentaram atividade catalítica. O  $CaO$  após 4 h de reação apresentou 7% de conversão a ésteres metílicos. Isso porque esses materiais em contato com o ar e umidade tem sua superfície facilmente transformada em hidróxidos e, ou, carbonatos, que são menos ativos na catálise. Relatos na literatura sugerem que o tratamento térmico do  $CaO$  tem que ser feito imediatamente antes de serem usados devido a sua facilidade em serem quimicamente revertidos de óxidos a hidróxidos. Para isso são realizados tratamentos prévios em altas temperaturas, geralmente entre 700 a 1000°C (SINGH CHOUHAN; SARMA, 2011).

Nesse trabalho, o  $CaO$  comercial foi submetido ao tratamento térmico de 900°C, por 1 h, gerando o catalisador  $CaO-c$ .

O difratograma de raios X para o  $CaO-c$  é mostrado na Figura 4.11. O difratograma obtido corresponde ao padrão JCPDS 77-2376, indicando elevada pureza.

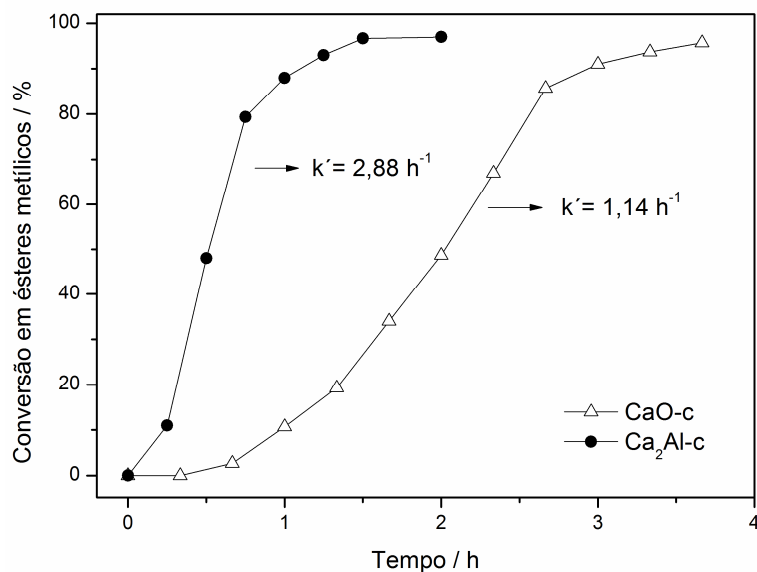




**Figura 4.11** Difratoograma de raios X do CaO-c.

Segundo a literatura, a temperatura de dessorção de  $\text{CO}_2$  para o CaO (calcinado a  $800^\circ\text{C}$ ) é de  $615^\circ\text{C}$ , sendo muito próxima a encontrada para o  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$ , de  $600^\circ\text{C}$ , conforme mostrado na Figura 4.7 (LEE, H. et al., 2014). Isto implica que ambos possuem força básica similares.

O CaO-c foi testado nas mesmas condições do  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$ , com 3% m/m, óleo de soja e álcool metílico, razão molar 14:1, os resultados são mostrados na Figura 4.12. Observa-se que comparado ao  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$ , o CaO-c apresentou uma velocidade de conversão a ésteres metílicos mais lenta que o  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$ , foram necessárias aproximadamente 3,3 h de reação para se obter 94% de conversão. O valor da constante da velocidade aparente,  $k'$ , foi de  $1,14 \text{ h}^{-1}$ , com o ajuste linear de 0,94, considerando a cinética de pseudo primeira ordem, sendo que o  $k'$  calculado utilizando o  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$ , nas mesmas condições, foi maior, no valor de  $2,88 \text{ h}^{-1}$ .



**Figura 4.12** Variação da conversão em função do tempo para reações de transesterificação, utilizando CaO-c e o Ca<sub>2</sub>Al-c.

Os resultados obtidos evidenciam a maior atividade catalítica apresentada pelo Ca<sub>2</sub>Al-c em relação ao óxido simples de cálcio, por meio da rota metílica. Estes resultados apontam para uma sinergia entre as fases mayenita e CaO, obtidas pelo tratamento térmico da hidrocalumita, ocasionando em maior atividade catalítica do que o CaO calcinado puro (CAMPOS-MOLINA et al., 2010). Lee *et al.* (2013) também obtiveram resultados semelhantes, segundo estes autores as propriedades físico-químicas do sistema binário MgO-ZnO foram superiores aos dos óxidos individuais de MgO e ZnO na transesterificação. Esse resultado foi atribuído ao efeito sinérgico entre Mg e o Zn ter aumentado a basicidade na catálise (LEE et al., 2013).

Estes resultados são importantes e justificam o trabalho realizado para se obter um catalisador heterogêneo a base de Ca de maior eficiência para a produção de biodiesel.

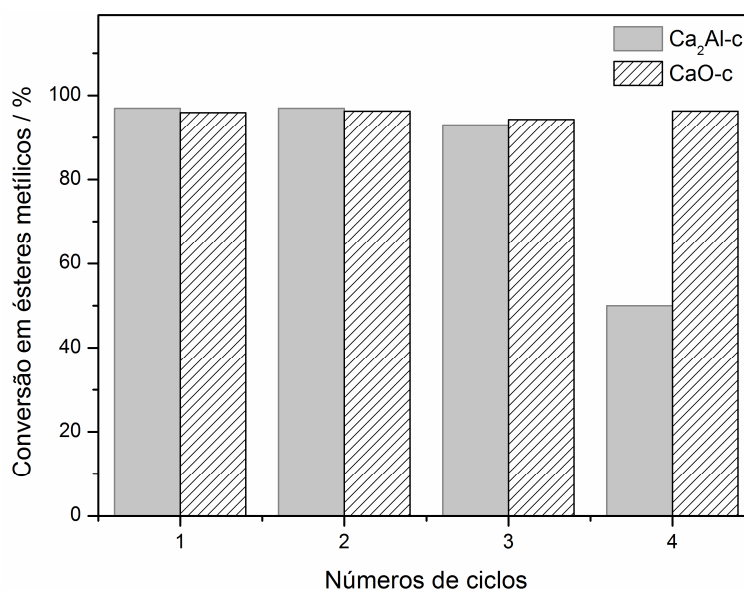
#### 4.1.5 Estabilidade catalítica

Uma vez que a reutilização é uma das características mais importantes de um catalisador heterogêneo para a sua comercialização, o Ca<sub>2</sub>Al-c e o CaO-c foram reutilizados para testar a sua estabilidade (Figura 4.13). Antes de cada reação foi feito um tratamento

térmico de 750°C, por 4 h, em atmosfera de O<sub>2</sub>. Isso porque os testes com o catalisador recuperado mostraram que sem um novo tratamento o mesmo não tem atividade catalítica, possivelmente isso se deve aos reagentes e, ou, produtos ficarem impregnados na superfície do catalisador após a reação, sendo necessário um tratamento térmico para reativação.

O Ca<sub>2</sub>Al-c proporcionou altos valores de conversões do óleo de soja a ésteres metílicos, no primeiro, segundo e terceiro ciclo de reação, 97; 97 e 93%, respectivamente, com 2 h de reação e 3% m/m de catalisador. No quarto ciclo de uso do Ca<sub>2</sub>Al-c a conversão a ésteres metílicos foi de 50%, resultados são apresentados na Figura 4.13. A causa da desestabilidade apresentada pelo Ca<sub>2</sub>Al-c pode estar relacionada com a lixiviação dos metais (mostrado na Tabela 4.3). O CaO-c levou a altos valores de conversão nos quatro ciclos testados, 96; 96; 94 e 96% respectivamente.

Salienta-se que apesar do CaO-c, óxido comercial, ter apresentado maior conversão no quarto ciclo do que o Ca<sub>2</sub>Al-c, o tempo de reação utilizado para estes materiais foram diferentes, 4 h para o CaO-c e apenas 2 h de reação para o Ca<sub>2</sub>Al-c, em cada ciclo de reuso.



**Figura 4.13** Ciclos de uso para Ca<sub>2</sub>Al-c e o CaO-c, com tratamento térmico prévio (2 h de reação para Ca<sub>2</sub>Al-c e 4 h para o CaO-c).

Campos-Molina *et al.* (2010) testaram a estabilidade de um catalisador preparado a partir de composto do tipo da hidrocalumita, calcinado a 750°C (mesmas condições de síntese deste trabalho). Após o catalisador ser recuperado por decantação, sem ativação adicional, os

autores mantiveram-no dentro do reator coberto por uma película de produtos de reação para evitar o contato com a atmosfera e o colocaram em contato com novas porções frescas de metanol e de óleo de girassol. Os resultados catalíticos de uma segunda corrida revelaram que a conversão é mantida superior a 95%. No entanto, depois de dois ensaios, a separação do catalisador a partir do meio de reação tornou-se difícil, o que os autores atribuíram a provável diminuição do tamanho de partícula que torna mais difícil a sua separação e a atividade catalítica decaiu acentuadamente. Esta diminuição acentuada também foi atribuída pelos autores como possível lixiviação de espécies ativas (CAMPOS-MOLINA et al., 2010).

Sankaranarayanan *et al.* (2012) empregaram composto do tipo da hidrocalumita calcinada em reações de transesterificação com diferentes óleos. Foi possível utilizar o catalisador por 4 ciclos consecutivos, obtendo 96, 87, 85 e 77% de FAME, respectivamente (SANKARANARAYANAN et al., 2012). Wang *et al.* (2013) também utilizaram um catalisador composto de  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  e  $\text{CaO}$  para produção de biodiesel. Esses autores relatam que foi possível utilizar o catalisador em pelo menos 7 ciclos, evidenciando uma boa estabilidade do material sintetizado (WANG et al., 2013).

#### 4.1.5.1 Investigações de possível atividade do $\text{Ca}_2\text{Al-c}$ na fase homogênea

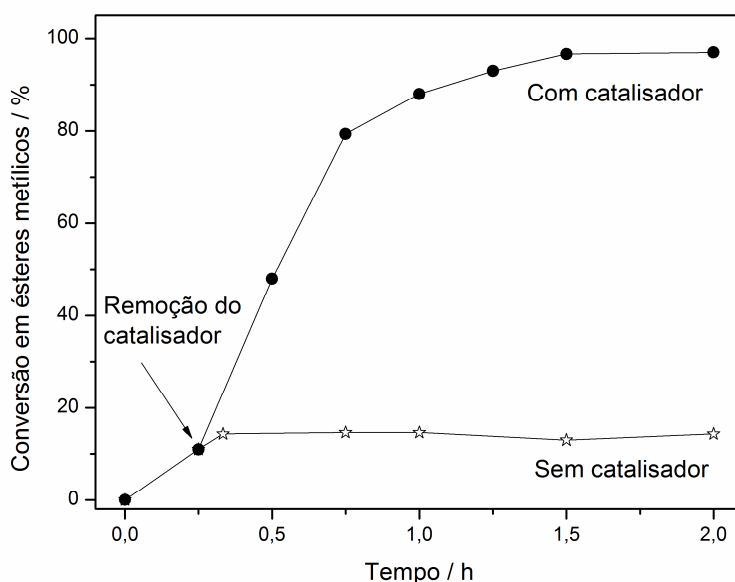
Para investigar se o catalisador atua na fase homogênea foi realizado o seguinte teste: deixou-se em contato com metanol e catalisador por 2 h, sob agitação e aquecimento, em seguida o catalisador foi retirado por centrifugação, ao metanol recuperado foi adicionado óleo de soja e a reação foi monitorada. Assim, se uma fração da fase ativa do catalisador foi dissolvida no metanol, a atividade catalítica deverá ser observada quando a reação ocorrer sem a presença de catalisador sólido mas com o “metanol ativado”.

Os resultados mostraram que não houve conversões significativas a ésteres metílicos nas condições testadas, ou seja, aproximadamente 10% de conversão, após 2 h de reação. Isso revela que a fase solubilizada do  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$  no álcool metílico não é suficiente para promover a catálise homogênea. O valor de Ca encontrado no meio reacional foi de  $76 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Sankaranarayanan *et al.* (2012) realizando o mesmo estudo, ou seja, utilizando o sobrenadante que era constituído de metanol que foi deixado em contato com catalisador (hidrocalumita calcinada), depois este foi colocado em contato com óleo. Esses autores

também observaram que não houve conversão a ésteres metílicos, similarmente ao observado em nosso estudo (SANKARANARAYANAN et al., 2012).

Um segundo teste para confirmar que o catalisador não atuava também na fase homogênea foi realizado, de acordo com SHELDON *et al.* (1998). Para tal, a reação foi iniciada em presença do catalisador sólido e antes do término da reação, o catalisador foi filtrado e separado na temperatura da reação, a transesterificação continuou agora sem a presença do catalisador. Os resultados são mostrados na Figura 4.14. A partir do momento em que o catalisador foi retirado do meio reacional, não houve mais a formação de produtos. Esse resultado confirma que o catalisador não atua significativamente em fase homogênea, somente na heterogênea.



**Figura 4.14** Teste de estabilidade catalítica, evolução da reação após a retirada do catalisador do meio reacional.

#### 4.1.6 Lixiviação de metais no biodiesel

Foi feita a determinação dos metais nas alíquotas de biodiesel coletadas no final das reações de transesterificação. Nos testes utilizando o  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$  com metanol foram analisadas as alíquotas de 2 h e nos testes com etanol, analisaram-se as alíquotas obtidas com 12 h. Para

o estudo de lixiviação utilizando o CaO-c, analisou-se a alíquota de 4 h. Assim, foi quantificada a lixiviação de metais para o meio quando a conversão atingia valores próximos de 90% de FAME ou no caso da rota etílica, nas alíquotas que possuíam maior conversão. Os teores obtidos são mostrados na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3** Perfil dos testes de lixiviação utilizando como catalisadores Ca<sub>2</sub>Al-c e CaO-c

Catalisador	Metais	Metanol (mg·kg <sup>-1</sup> )		Etanol (mg·kg <sup>-1</sup> )	
		Soja	Macaúba	Soja	Macaúba
Ca <sub>2</sub> Al-c	Ca	1422	560	5207	470
	Al	19,1	52,3	96,5	41,6
CaO-c	Ca	460	-	-	-

Os teores quantificados de Ca nos produtos obtidos são elevados, sendo que, quando foi utilizado o óleo de macaúba como material de partida, observaram-se menores valores comparados aos obtidos para o biodiesel de óleo de soja. A rota etílica utilizando óleo de soja proporcionou o maior teor de Ca lixiviado, acima de 5 mil mg·kg<sup>-1</sup>, possivelmente devido a maior solubilidade do catalisador no etanol e o maior tempo de reação. No entanto, utilizando óleo de macaúba não houve muita diferença entre os dois álcoois testados.

Realizou-se também a dosagem de Ca na reação de transesterificação utilizando o CaO-c, o valor encontrado foi de 460 mg·kg<sup>-1</sup>, um valor menor que do Ca<sub>2</sub>Al-c.

Os teores de Al lixiviados foram muito menores do que os de Ca, ficando todos abaixo de 100 mg·kg<sup>-1</sup>. No entanto, esse valor ainda é considerado alto. A ANP, conforme Resolução 14/2012, regulamenta um teor máximo de 5 mg·kg<sup>-1</sup> para a soma de Ca e Mg no biodiesel. A quantidade de Al não é monitorada pela ANP.

Pelo fato de ter sido utilizado o Na na formulação do catalisador e este elemento ser monitorado pela ANP, foi realizada também a sua determinação nas amostras obtidas de biodiesel. Em todos os casos os valores encontrados foram menores que 1 mg·kg<sup>-1</sup>.

Para reduzir estes teores os biocombustíveis devem ser lavados com água e, ou, tratados com resinas de troca iônica, procedimento usual na indústria de biodiesel.

## 4.2 Conclusões

Nesse trabalho um óxido misto de Ca e Al derivado de composto do tipo da hidrocalumita ( $\text{Ca}_2\text{Al-c}$ ) foi preparado e caracterizado. A temperatura de calcinação utilizada,  $750^\circ\text{C}$ , causou o colapso da estrutura lamelar do  $\text{Ca}_2\text{Al}$ , dando origem as fases  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  e  $\text{CaO}$  com alta cristalinidade. O material produzido apresentou baixa área superficial específica, mas elevada atividade catalítica na metanólise e etanólise de diferentes óleos vegetais.

Os produtos de decomposição térmica foram utilizados como catalisador,  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$ , em reações de transesterificação, apresentando conversões elevadas a FAME, acima de 95%, utilizando óleo de soja refinado e óleo da amêndoa da macaúba bruta, que é um óleo de grande potencial para a produção de biodiesel, devido a sua elevada produtividade e não comercialização como alimento.

Os resultados mostraram que a metanólise, catalisada por  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$ , tem uma velocidade de reação mais rápida que a etanólise, independentemente do tipo de óleo utilizado. Na rota etílica, óleos de cadeias maiores levaram a uma alcoólise mais rápida devido possivelmente, ao efeito de co-solvente do etanol. De forma geral, a etanólise foi mais lenta do que a metanólise.

O  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$  proporcionou uma maior velocidade de reação do que o  $\text{CaO-c}$ . Os testes de reuso mostraram ser possível utilizar o  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$  por até 4 ciclos consecutivos.

Os testes de estabilidade catalítica confirmaram que o  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$  atua principalmente na forma heterogênea. No entanto, os testes também mostraram alta lixiviação dos metais Ca e Al para o meio reacional.

O trabalho mostrou que o  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$ , catalisador de fácil síntese, é eficiente para a transesterificação em condições brandas, pressão atmosférica, temperatura de refluxo e pouco tempo de reação, sendo, portanto, passível de uso industrial, tanto para processos com rota metílica como etílica. Além disso, apresentou grande potencial para a produção de biodiesel com óleos brutos ácidos.

## **5 HIDROCALUMITA INTERCALADA COM VINILBENZENOSSULFONATO E SEUS PRODUTOS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA APLICADOS COMO CATALISADORES PARA TRANSESTERIFICAÇÃO**

O objetivo principal deste estudo foi produzir óxidos e, ou, oxi-hidróxidos mistos de Ca e Al, derivados de composto do tipo da hidrocalumita modificada com ânions vinilbenzenossulfonato (VBS), para serem aplicados como catalisadores na reação de transesterificação do biodiesel, via catálise heterogênea.

A ideia da intercalação dos ânions VBS é produzir óxidos com morfologias e áreas superficiais específicas diferentes do material produzido a partir da hidrocalumita intercalada com ânions Cl<sup>-</sup>. Quando o polímero do VBS é intercalado entre as lamelas inorgânicas, um híbrido organo-inorgânico é formado. Neste material existe o arranjo regular, em nanoescala, de camadas inorgânicas intercaladas pelo polímero orgânico hidratado (LEROUX; BESSE, 2001; JANG et al., 2005; ZÜMREOGLU-KARAN; AY, 2011). A intercalação com polímeros geralmente acarreta aumento do espaçamento interlamelar dos compostos de intercalação, ou seja, aumento da distância entre duas lamelas adjacentes. A síntese deste híbrido orgânico-inorgânico foi realizada através da técnica de coprecipitação, que envolve a formação simultânea das camadas inorgânicas e a intercalação das espécies orgânicas aniônicas.

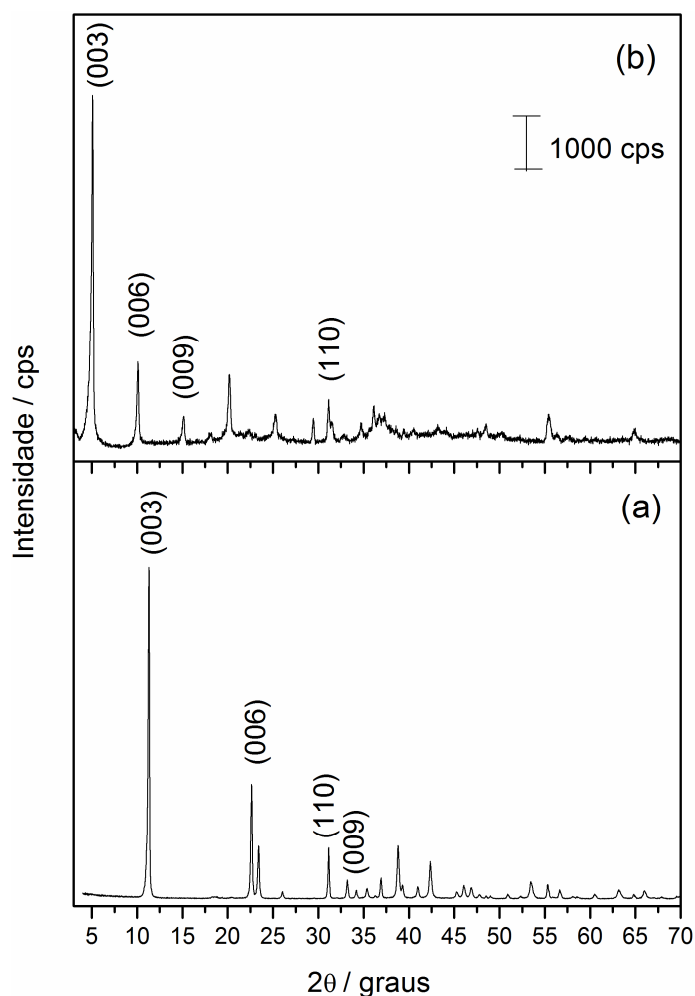
Até o presente momento, são raros os trabalhos na literatura reportando a utilização de hidrocalumitas e seus produtos de decomposição térmica como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel (CAMPOS-MOLINA et al., 2010; SANKARANARAYANAN et al., 2012; WANG et al., 2013). Não foram encontrados relatos na literatura do uso de hidrocalumitas modificadas como catalisadores para a produção de biodiesel, sendo portanto um estudo inovador.



## 5.1 Resultados e Discussão

### 5.1.1 Caracterização dos catalisadores

Os difratogramas de raios X (DRXP) do  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS}$  e do  $\text{Ca}_2\text{Al}$ , precursores dos catalisadores, são apresentados na Figura 5.1-a e Figura 5.1-b, respectivamente. A presença dos compostos lamelares para o  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS}$  pôde ser confirmada através da repetição dos picos basais (003), (006) e (009). Os principais picos característicos da intercalação de VBS na hidrocalumita aparecem em  $2\theta = 5,1^\circ$  (003),  $9,9^\circ$  (006),  $14,7^\circ$  (009) e  $31,3^\circ$  (110) (VIEILLE; TAVIOT-GUÉHO; et al., 2003; VIEILLE et al., 2004).



**Figura 5.1** Difratograma de raios X para (a)  $\text{Ca}_2\text{Al}$  e (b)  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS}$ .

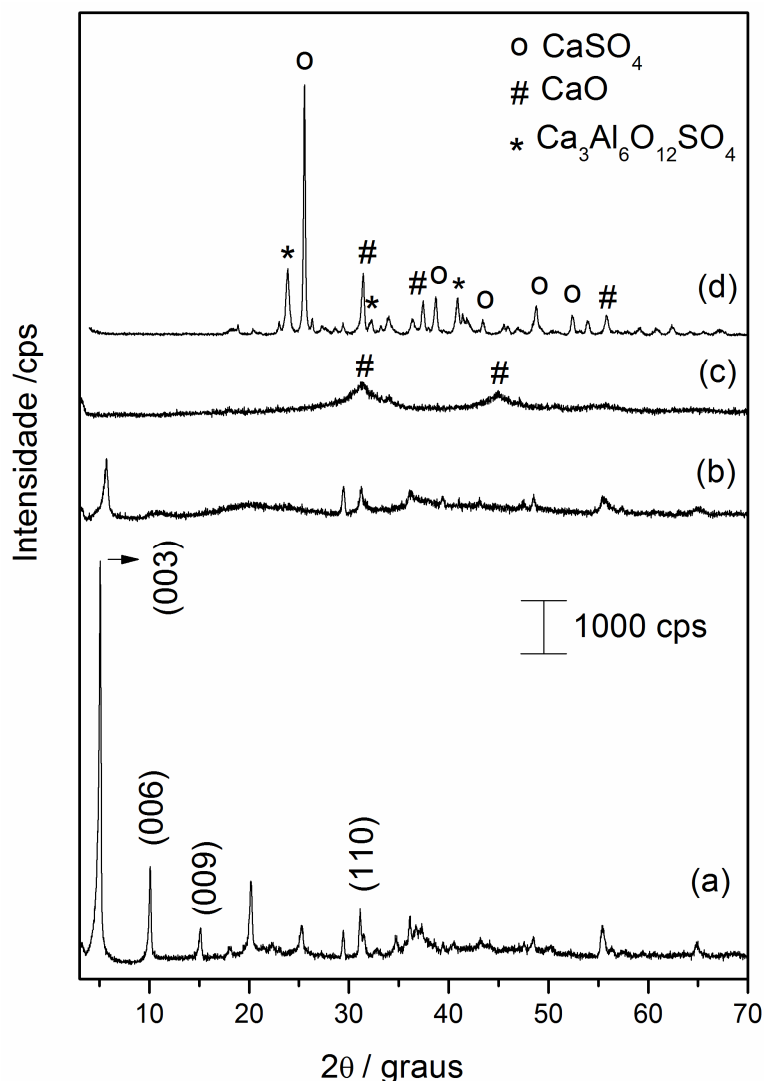
A incorporação de ânions VBS entre as lamelas da hidrocalumita pode ser verificada pelo aumento no espaçamento basal em relação a hidrocalumita intercalada com Cl<sup>-</sup> (Figura 5.1). O valor do espaçamento basal ( $d$ ) encontrado para o Ca<sub>2</sub>Al foi de 8,19 Å e para o Ca<sub>2</sub>Al-VBS foi de 18,1 Å. Estes valores de  $d$  são similares aos reportados na literatura para estes materiais, Moujahid *et al.* encontrou os valores de 7,8 Å para ZnAl-Cl e 18,2 Å para ZnAl-VBS, Vieille *et al.* obteve 7,9 Å e 17,7 Å para Ca<sub>2</sub>Al-Cl e Ca<sub>2</sub>Al-VBS, respectivamente (MOUJAHID *et al.*, 2002; VIEILLE; TAVIOT-GUÉHO; *et al.*, 2003).

A Figura 5.2 mostra os difratogramas de raios X para (a) Ca<sub>2</sub>Al-VBS, (b) Ca<sub>2</sub>Al-VBS2, (c) Ca<sub>2</sub>Al-VBS3 e (d) Ca<sub>2</sub>Al-VBS4. Os resultados mostraram que após o tratamento térmico da amostra a 200°C (Ca<sub>2</sub>Al-VBS2) ocorreu uma contração do espaçamento interlamelar, observada pelo deslocamento do pico (003) para direita em relação ao Ca<sub>2</sub>Al-VBS. O valor do espaçamento basal para o Ca<sub>2</sub>Al-VBS2 foi de 15,9 Å, com uma diminuição de 2,2 Å. Segundo Vieille *et al.* (2003) esta diminuição do valor de espaçamento basal é devido a polimerização e, ou, a oligomerização *in situ* dos monômeros VBS intercalados. A diminuição no espaçamento basal pode ser explicada pela ausência de repulsão eletrostática das ligações C=C do VBS após a polimerização (VIEILLE; TAVIOT-GUÉHO; *et al.*, 2003). Uma contração das lamelas também foi relatada para polimerização *in situ*, de  $\alpha,\beta$ -aspartato (de 11,0 para 9,0 Å) e acrilato (de 13,6 para 12,6 Å) em compostos do tipo da hidrotalcita (WHILTON *et al.*, 1997; REY *et al.*, 1999). O comportamento também foi observado por Tronto *et al.* (2013) na polimerização *in situ* de polímeros condutores em HDL (TRONTO *et al.*, 2013).

O difratograma para o material calcinado a 200°C, Ca<sub>2</sub>Al-VBS2, revela ainda uma diminuição na intensidade, ou o desaparecimento da maioria dos picos harmônicos ( $00l$ ) (Figura 5.2-b), isto ocorre porque a calcinação provoca uma desordem significativa na direção do empilhamento das lamelas (VIEILLE; TAVIOT-GUÉHO; *et al.*, 2003).

O difratograma do material calcinado em atmosfera de N<sub>2</sub> (Ca<sub>2</sub>Al-VBS3) apresenta a degradação da estrutura lamelar e a formação de CaO cristalino, óxidos mistos cristalinos de Ca e Al não foram detectados (Figura 5.2-c). Neste material, os óxidos formados estão suportados numa matriz de carbono residual, obtida durante a degradação térmica do polímero. Estudos sobre área superficial específica mostraram que quando comparados óxidos não suportados, produzidos simplesmente por calcinação direta de um HDL não modificado, com

óxidos suportados na matriz de carbono, estes últimos apresentaram uma área superficial específica maior (STIMPFLING; LEROUX, 2010).



**Figura 5.2** Difrátogramas de raios X para (a) Ca<sub>2</sub>Al-VBS, (b) Ca<sub>2</sub>Al-VBS2, (c) Ca<sub>2</sub>Al-VBS3 e (d) Ca<sub>2</sub>Al-VBS4. # CaO (PDF/48-1467), o CaSO<sub>4</sub> (PDF/80-0787), \* Ca<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>SO<sub>4</sub> (PDF/16-0440).

Para o material calcinado a 750°C em atmosfera de O<sub>2</sub> (Ca<sub>2</sub>Al-VBS4), o difratograma indica que houve o colapso da estrutura lamelar e a formação de CaO cristalino, do oxissulfato cristalino Ca<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>SO<sub>4</sub> e do CaSO<sub>4</sub> (Figura 5.2-d). A degradação térmica do Ca<sub>2</sub>Al-VBS apresenta a formação de novos compostos, diferentes dos originados da hidrocalumita intercalada com ânions Cl<sup>-</sup> (Figura 4.1-b), ou seja, a presença do VBS

influenciou a natureza química dos produtos de decomposição térmica formados (VIEILLE; TAVIOT-GUÉHO; et al., 2003). Assim como nesse trabalho, Constantino e Pinnavaia (1995) relataram que a degradação térmica de um HDL intercalado com  $\text{Cl}^-$ , em temperaturas superiores a  $450^\circ\text{C}$  acarretou na eliminação dos íons  $\text{Cl}^-$ . Os HDL intercalados com  $\text{SO}_3^{2-}$ , após o tratamento térmico apresentaram a formação de compostos sulfonados (CONSTANTINO; PINNAVAIA, 1995).

Na Tabela 5.1 são mostrados os valores encontrados para os parâmetros cristalográficos  $d$ ,  $c$  e  $a$  para os materiais sintetizados. O mesmo valor de  $a$  foi encontrado para as três hidrocalumitas obtidas, indicando que possivelmente estas possuem a mesma razão Ca/Al e conseqüentemente a mesma densidade de carga.

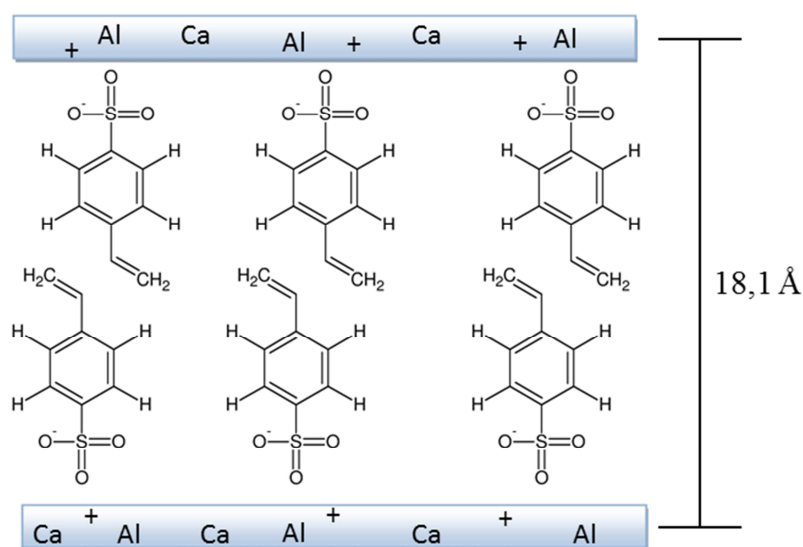
**Tabela 5.1** Valores dos parâmetros cristalográficos  $d$ ,  $c$  e  $a$  calculados para os HDL

Amostra	$d$ (Å)	$c$ (Å)	$a$ (Å)
$\text{Ca}_2\text{Al}$	8,19	24,6	3,06
$\text{Ca}_2\text{Al-VBS}$	18,1	54,3	3,06
$\text{Ca}_2\text{Al-VBS2}$	15,9	47,7	3,06

Um maior valor de  $c$  é encontrado para o  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS}$  em relação ao  $\text{Ca}_2\text{Al}$ , isso ocorre devido à diferença de tamanho dos ânions intercalados, sendo os ânions VBS maiores do que os ânions  $\text{Cl}^-$ . O valor de  $c$  para o  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS2}$  diminui quando comparado ao  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS}$ , isso porque, após o tratamento térmico a  $200^\circ\text{C}$ , há maior proximidade dos ânions VBS no espaço interlamelar, agora polimerizados; além disso, nesta temperatura também ocorre a perda de  $\text{H}_2\text{O}$  intercalada.

Os valores calculados de  $d$  para o  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS}$  e  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS2}$  estão de acordo com os encontrados por MOUJAHID *et al.* (2002), quando esses autores intercalaram VBS em Zn-Al-HDL. O valor de  $d$  obtido para o  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS}$  sintetizado sugere que a intercalação do VBS tenha ocorrido com os ânions na posição vertical em relação às lamelas, conforme reportado na literatura (MOUJAHID et al., 2002; VIEILLE; TAVIOT-GUÉHO; et al., 2003). Uma representação esquemática da intercalação dos ânions VBS na hidrocalumita, proposta nesta tese, é mostrada na Figura 5.3.

Segundo Vieille *et al.* (2003) o tamanho da molécula de VBS é 7,80 Å, valor encontrado utilizando-se cálculo semi-empírico Hartree-Fock eletrônico, sendo a espessura de uma lamela de 4,8 Å, o espaço disponível para o VBS é de 13,3 Å, o que indica um arranjo de dupla camada para o VBS, em que os ânions intercalados estão dispostos de forma vertical, onde as duplas ligações do grupo R=CH<sub>2</sub> estão “sobrepostas”, em relação às lamelas inorgânicas do hidróxido duplo (VIEILLE; TAVIOT-GUÉHO; et al., 2003).

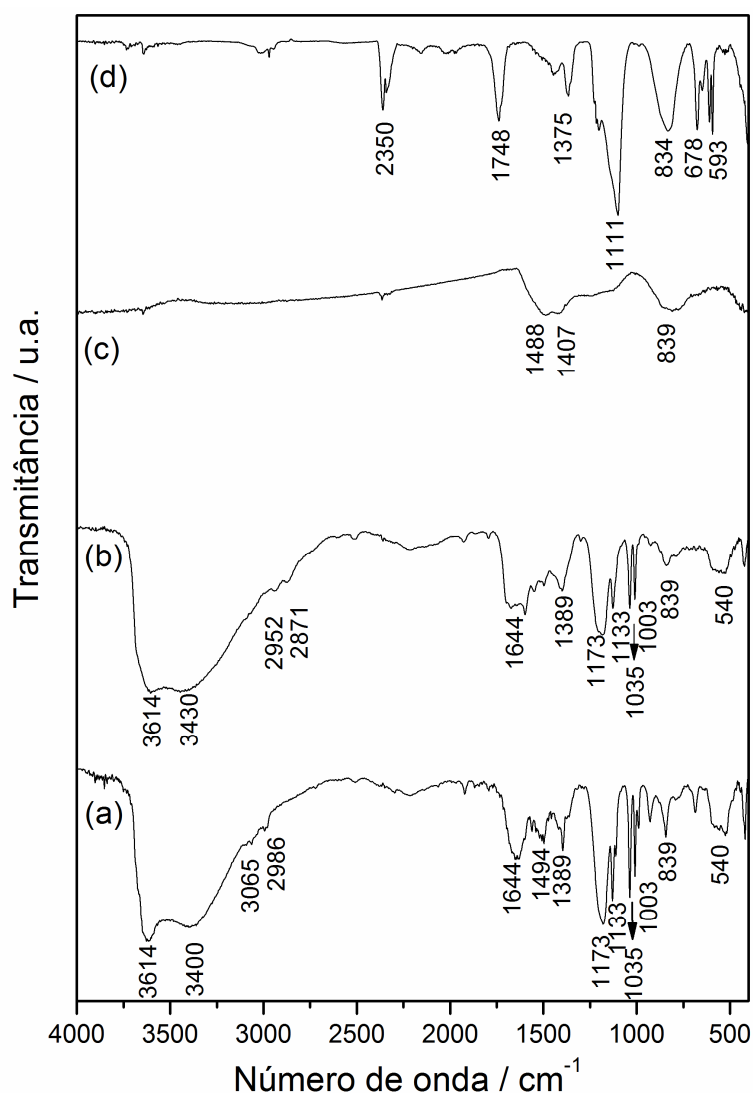


**Figura 5.3** Representação esquemática de provável proposta da intercalação de VBS no espaço interlamelar da hidrocalumita.

Yan *et al.* (2008) afirmaram que a temperatura de polimerização do monômero de VBS intercalado é mais baixa do que a do monômero VBS “livre”. Isto pode ser explicado possivelmente pela posição altamente favorável à polimerização que é adotada pelos ânions VBS quando estão intercalados (YAN et al., 2008; TRONTO et al., 2015).

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR) foi utilizada para identificar as espécies orgânicas presentes e a polimerização e, ou, oligomerização dos monômeros intercalados (Figura 5.4). Os espectros de FTIR-ATR do Ca<sub>2</sub>Al-VBS e do Ca<sub>2</sub>Al-VBS2 mostraram perfis semelhantes (Figura 5.4-a e Figura 5.4-b). É possível notar uma banda larga na região entre 3900 a 2600 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento da ligação O–H das moléculas de H<sub>2</sub>O de hidratação, H<sub>2</sub>O de cristalização e também dos grupos <sup>-</sup>OH presentes nas lamelas. Nestes materiais, a presença dos ânions VBS pode ser verificada pelas bandas na região entre 3065 e 2986 cm<sup>-1</sup>, atribuídas às vibrações de C-H em C=C-H anti-simétricas e simétricas; a

banda em  $910\text{ cm}^{-1}$  é devida à vibração fora do plano de C-H do grupo funcional  $\text{RCH}=\text{CH}_2$ . O estiramento vibracional característico de C=C aparece em  $1644\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1494\text{ cm}^{-1}$  ocorre devido à vibração da estrutura de benzeno. As bandas na região entre  $1035$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  são referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico de S=O, característicos da presença do grupo sulfonato, mudanças nessa região do espectro podem sugerir a polimerização do monômero VBS (PRÉVOT et al., 2011). Na região abaixo de  $700\text{ cm}^{-1}$  aparecem as bandas relacionadas às ligações metal-oxigênio-metal presentes nas lamelas inorgânicas.



**Figura 5.4** Espectros obtidos por FTIR-ATR para os materiais (a)  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS}$ , (b)  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS2}$ , (c)  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS3}$  e (d)  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS4}$ .

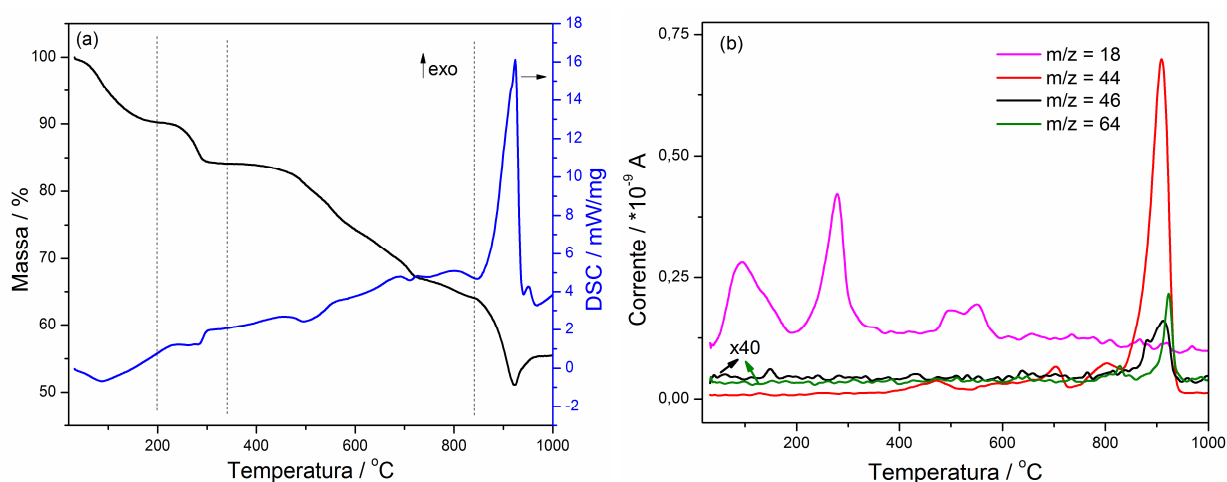
Segundo Vieille *et al.* (2003), quando as bandas em 3065 e 2986  $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem ao estiramento de C-H anti-simétrico e simétrico, presentes no  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS}$ , são ligeiramente deslocadas para 2952 e 2871  $\text{cm}^{-1}$ , após o tratamento térmico ( $\text{Ca}_2\text{Al-VBS2}$ ), mesmo que em pequena amplitude, estas contribuições mostram que a polimerização foi iniciada (VIEILLE; TAVIOT-GUÉHO; *et al.*, 2003).

O espectro de FTIR-ATR para o  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS3}$ , tratado termicamente a 750°C em  $\text{N}_2$ , apresenta um caráter distinto dos demais. É observado principalmente o desaparecimento das bandas relacionadas às moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e íons OH, como também aquelas relacionadas ao VBS. O aparecimento da banda larga na região entre 1500  $\text{cm}^{-1}$  e 1000  $\text{cm}^{-1}$  é devido à presença de ligações C-C, C=C e C=O, provenientes da degradação do material orgânico intercalado, presente no carbono residual (YAN *et al.*, 2008).

É também observado no espectro de FTIR-ATR do  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS4}$  o desaparecimento das bandas relacionadas às moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e íons OH. As bandas relacionadas ao VBS dão lugar a uma banda larga centrada em 1111  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-O-C. O aparecimento da banda larga na região de 1748  $\text{cm}^{-1}$  ocorre possivelmente devido à presença de ligações C-C, C=C e C=O presentes no material orgânico. Especificamente a ligação C=O deve estar relacionada ao aparecimento de funções carboxilato no material (SAINI *et al.*, 2010). A banda em 2350  $\text{cm}^{-1}$  é referente à deformação axial simétrica do  $\text{CO}_2$  atmosférico, possivelmente adsorvido da atmosfera.

Os dados de TGA-DSC-MS realizados em ar sintético para o  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS}$  são apresentados na Figura 5.5. Na faixa de temperatura de aquecimento de 25°C até 200°C é possível observar uma perda de massa de 9,7%, para esta faixa de temperatura a curva DSC apresenta a ocorrência de um processo endotérmico, que a análise de MS revela estar relacionado com a perda de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ), estas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  se encontram adsorvidas na superfície dos cristalitos e intercaladas no espaço interlamelar da hidrocalumita. Na temperatura de aquecimento de 200°C até 340°C, a curva TGA apresenta uma perda de massa de 6,1%, a curva DSC apresenta a ocorrência de um processo endotérmico, a análise de MS revela que este evento também está relacionado com a perda de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ), estas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  são formadas pelo processo de desidroxilação das lamelas inorgânicas da hidrocalumita. Há também a polimerização dos monômeros de VBS. Na faixa de 340°C até 845°C, a perda de massa é de 20,5%, com a ocorrência simultânea de processos endo e exotérmicos. Nesta faixa de temperatura ocorreu a liberação de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e também

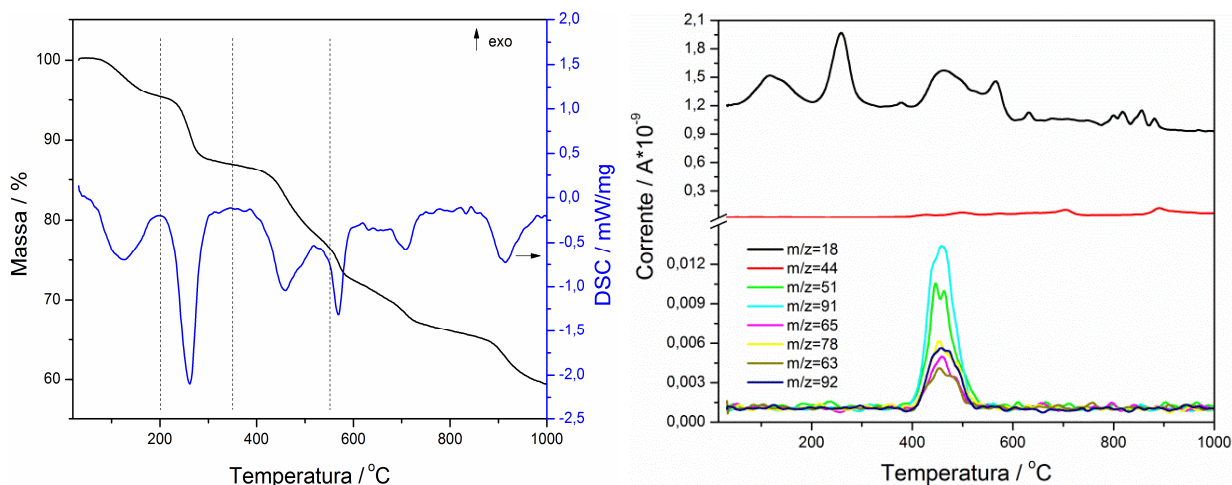
CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ). Nesse intervalo de temperatura, ocorre o colapso das lamelas da hidrocalumita e decomposição ou combustão do VBS. De 840°C até 923°C, a curva de TGA apresenta uma perda de massa de 12,7%, que segundo a curva de DSC está relacionada com a existência de um processo exotérmico bastante pronunciado. A curva MS apresenta que nesta faixa de temperatura há liberação de uma grande quantidade CO<sub>2</sub>, também é possível notar, em menor escala, a liberação de SO<sub>2</sub> ( $m/z = 64$ ) e possivelmente fragmentos de ácido fórmico ( $m/z = 46$ ). A partir de 923°C a curva TGA mostra que o material sofreu um ganho de massa de 4,20%, este evento está relacionado com a formação de óxidos.



**Figura 5.5** (a) Curvas TGA-DSC e (b) MS em atmosfera de ar sintético para o Ca<sub>2</sub>Al-VBS. (O sinal para as razões  $m/z = 46$  e  $64$  foram multiplicados por 40).

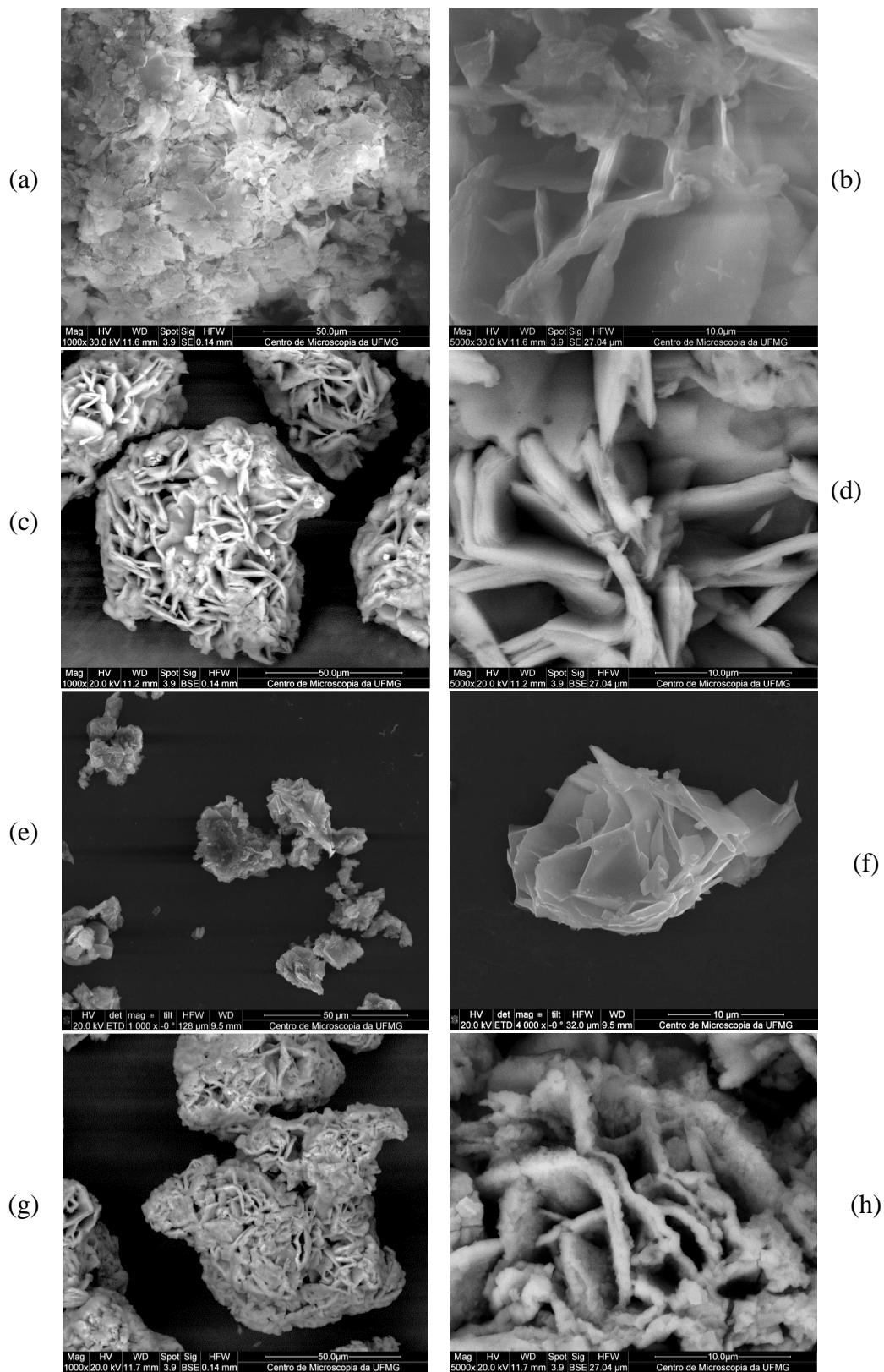
A Figura 5.6 apresenta os resultados de TGA-DSC-MS realizados em atmosfera de N<sub>2</sub> para o Ca<sub>2</sub>Al-VBS. Na faixa de temperatura de 25°C até 350°C, ocorreram eventos de degradação térmica semelhantes aos ocorridos em atmosfera de ar sintético, ou seja, perda de moléculas de H<sub>2</sub>O ( $m/z = 18$ ) que estão adsorvidas, intercaladas e também geradas no processo de desidroxilação das lamelas. Nesta faixa de temperatura, o decréscimo de massa foi de 14,0 %. Na faixa de temperatura entre 350°C e 550°C, a análise de MS mostra a liberação de uma série de fragmentos, além de H<sub>2</sub>O ( $m/z = 18$ ), CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ), C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> ( $m/z = 51$ ), CH<sub>3</sub>SO<sup>+</sup> ( $m/z = 63$  e  $m/z = 65$ ), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup> ( $m/z = 78$ ), íon tropílio - C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> ( $m/z = 91$ ) e C<sub>7</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup> ( $m/z = 92$ ). Na faixa de temperatura de 550°C até 1000°C análise de MS mostra a ocorrência (em menor escala) de perdas de CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ).





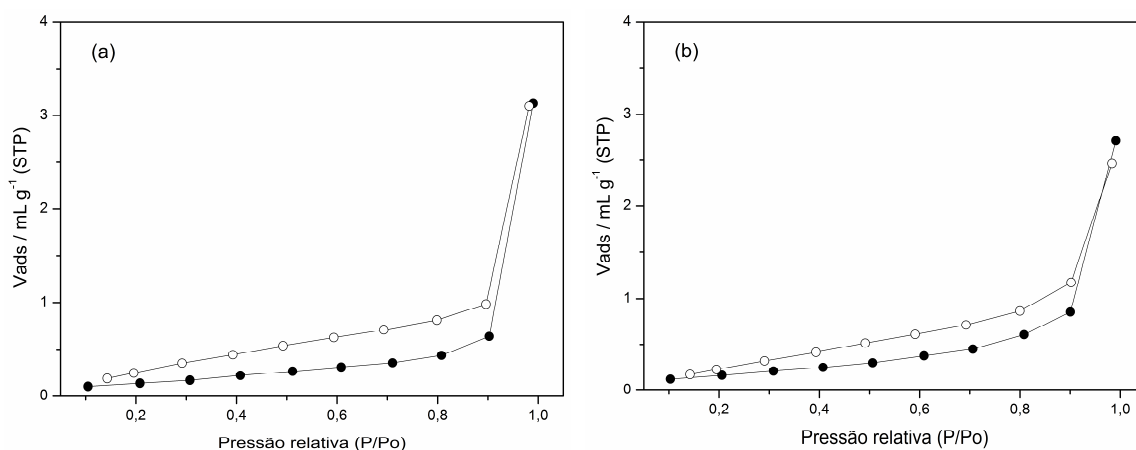
**Figura 5.6** (a) Curvas TGA-DSC e (b) MS em atmosfera de N<sub>2</sub> para o Ca<sub>2</sub>Al-VBS.

As micrografias representativas obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos materiais produzidos são apresentadas na Figura 5.7. As imagens revelam morfologias muito distintas para todos os materiais sintetizados. Para o Ca<sub>2</sub>Al-VBS é possível notar a formação de um material compacto, já o Ca<sub>2</sub>Al-VBS2 e o Ca<sub>2</sub>Al-VBS4 apresentaram cavidades de dimensões microscópicas, porém ainda com morfologias distintas entre si. A morfologia apresentada para o Ca<sub>2</sub>Al-VBS3 é mais compacta que os demais materiais.



**Figura 5.7** Imagens representativas de MEV para (a) e (b)  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS}$ ; (c) e (d)  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS}_2$ ; (e) e (f)  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS}_3$ ; (g) e (h)  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS}_4$ .

As isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  são apresentadas na Figura 5.8-a e na Figura 5.8-b. As áreas superficiais específicas, calculadas usando o método BET, para  $Ca_2Al-VBS3$  e  $Ca_2Al-VBS4$  foram de 4,3 e 3,7  $m^2 \cdot g^{-1}$ , respectivamente. Não houve diferença significativa entre as áreas específicas dos materiais sintetizados, sendo que a área superficial específica do  $Ca_2Al-c$  foi de 6,0  $m^2 \cdot g^{-1}$ . Os volumes de poros encontrados foram de  $3,0 \cdot 10^{-2} cm^3 \cdot g^{-1}$  e  $1,7 \cdot 10^{-2} cm^3 \cdot g^{-1}$  para o  $Ca_2Al-VBS3$  e o  $Ca_2Al-VBS4$ , respectivamente, sendo que este parâmetro para o  $Ca_2Al-c$  foi de  $4,9 \cdot 10^{-2} cm^3 \cdot g^{-1}$ .



**Figura 5.8** Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  para (a)  $Ca_2Al-VBS3$  e (b)  $Ca_2Al-VBS4$ .

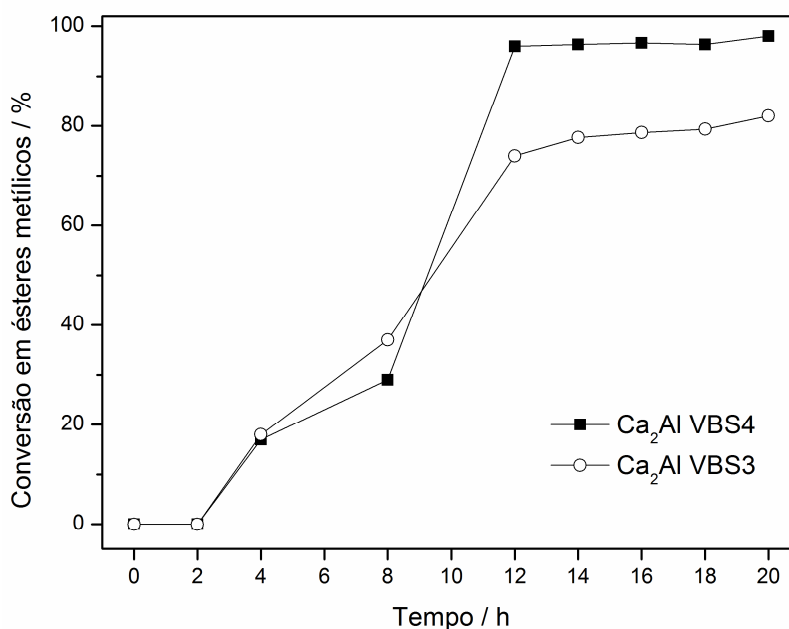
Os produtos de decomposição térmica da hidrocalumita intercalada com o VBS, quando comparados com os produtos obtidos da hidrocalumita intercalada com íons  $Cl^-$ , não apresentaram diferenças significativas nos parâmetros de área superficial específica e volume de poros. Com a intercalação de VBS, com sua posterior polimerização, uma maior área superficial específica para  $Ca_2Al-VBS3$  e para  $Ca_2Al-VBS4$  era esperada, quando comparada com a hidrocalumita intercalada com  $Cl^-$ ,  $Ca_2Al-c$ . Os resultados mostraram uma morfologia diferente entre os materiais sintetizados, o  $Ca_2Al-VBS3$  e o  $Ca_2Al-VBS4$  (Figura 5.7) e o  $Ca_2Al-c$  (Figura 4.5). No entanto, não houve o aumento significativo na área superficial específica.

As análises de TPD- $CO_2$  para o  $Ca_2Al-VBS3$  e  $Ca_2Al-VBS4$  (Apêndice A) não mostraram picos de dessorção de  $CO_2$ , o que significa que as amostras não possuem sítios básicos quantificados pela técnica utilizada indicando, que estas possuem baixa basicidade e,

ou, poucos sítios básicos. Este resultado sugere uma menor atividade catalítica, o que foi investigado cujos resultados são apresentados a seguir.

### 5.1.2 Testes catalíticos

Foram feitas reações conforme procedimento descrito na Secção 2.5.4. Para tal foi utilizada temperatura de refluxo, metanol, óleo de soja, razão metanol/óleo de 14:1 e 3% m/m de catalisador. Os resultados das reações de transesterificação utilizando o  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS3}$  e  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS4}$  como catalisadores são apresentados na Figura 5.9.



**Figura 5.9** Variação da conversão em função do tempo para reações de transesterificação utilizando  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS3}$  e  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS4}$  como catalisadores, 3% m/m, óleo de soja e metanol na razão 1:14, temperatura de refluxo.

Com o uso do  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS3}$  foi possível obter com 12 h de reação 74% de conversão a ésteres metílicos e 82% com 20 h. A curva apresentada na Figura 5.9 indica que o equilíbrio foi atingido com 82% como a conversão máxima para estas condições experimentais. Utilizando o  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS4}$ , com 12 h de reação, obteve-se 96% de conversão, apresentando uma maior velocidade de reação do que utilizando o  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS3}$ . Esta conversão está

próxima dos valores de teor de éster mínimo demandado pela legislação, que é de 96,5%. Esta diferença pode ser considerada dentro da incerteza da medida do parâmetro.

A principal fase ativa destes catalisadores é atribuída ao CaO, presente em ambos os materiais, conforme mostrado na análise de DRXP, Figura 5.2. Os demais compostos obtidos pela decomposição térmica, como o oxissulfato para o Ca<sub>2</sub>Al-VBS4 e os compósitos de carbono para o Ca<sub>2</sub>Al-VBS3, são pouco básicos e possivelmente não contribuíram significativamente para a transesterificação.

Ao final das 20 h de reação, retirou-se o catalisador e na fase biodiesel obtida quantificaram-se os teores de Ca e Al lixiviado (Tabela 5.2). Os resultados mostraram teores significativos de lixiviação de Ca e Al. O teor de Ca foi encontrado em maior concentração do que o Al, o que é esperado devido a maior quantidade de Ca presente na formulação dos catalisadores, sintetizado na razão Ca/Al igual a 2:1 mol/mol. Além disso, óxidos de cálcio são mais solúveis em metanol do que os óxidos de alumínio. O Ca<sub>2</sub>Al-VBS4 apresentou maiores teores de lixiviação de Ca e Al do que o Ca<sub>2</sub>Al-VBS3, mostrando uma menor estabilidade. Os teores encontrados foram próximos aos do Ca<sub>2</sub>Al-c para a rota metílica (Tabela 4.3).

**Tabela 5.2** Lixiviação de metais no biodiesel utilizando Ca<sub>2</sub>Al-VBS3 e Ca<sub>2</sub>Al-VBS4

Catalisador	Ca (mg·kg <sup>-1</sup> )	Al (mg·kg <sup>-1</sup> )
Ca <sub>2</sub> Al-VBS3	320	24
Ca <sub>2</sub> Al-VBS4	1186	97

Foram investigadas possibilidades de melhoria na atividade catalítica dos derivados de decomposição térmica da hidrocalumita intercalada com VBS, para isso foram realizadas etapas adicionais de lavagem e diferente temperatura de calcinação visando modificar sua estrutura, conforme será relatado a seguir.

### 5.1.2.1 Lavagens adicionais

Considerando-se a possibilidade de ter permanecido material residual orgânico no catalisador, derivado da presença do VBS, após a síntese além das lavagens com H<sub>2</sub>O,

também foram realizadas lavagens com uma mistura de acetona e tolueno 1:1 v/v, na proporção de 1,0 g de material para 10 mL de solução, mantendo-se o material em contato com o solvente por 40 h e agitação magnética. As lavagens foram feitas antes e, ou, após a calcinação.

Foi observado que esses tratamentos utilizados não influenciaram na velocidade da reação de transesterificação, obtendo-se praticamente os mesmos valores de conversão máxima quando a lavagem foi feita apenas com água.

### 5.1.2.2 Diferentes temperaturas de calcinação

Após etapa de polimerização, o  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS2}$  foi calcinado a  $900^\circ\text{C}$  em atmosfera de  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ , ao invés de  $750^\circ\text{C}$ , isso porque a análise de TGA-MS indica que após essa temperatura há a liberação de  $\text{SO}_2$  ( $m/z = 64$ ). Investigando se a ausência desses compostos resultaria em um material mais ativo na catálise, foram realizados testes com estes materiais tratados termicamente a  $900^\circ\text{C}$ .

Os resultados de conversão a ésteres metílicos do  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS2}$ , quando calcinado a  $900^\circ\text{C}$ , foram próximos aos obtidos quando o catalisador foi calcinado a  $750^\circ\text{C}$ , em ambas as atmosferas, o que mostra que a maior temperatura de calcinação utilizada não alterou significativamente as “performances” dos catalisadores nas condições testadas.

### 5.1.2.3 Mistura física VBS e hidrocalumita

Com o propósito de melhor compreender a atuação catalítica dos produtos sintetizados, hidrocalumita intercalado com VBS, nas reações de transesterificação, foi feita uma mistura física constituída da hidrocalumita intercalada com  $\text{Cl}^-$  sem calcinar,  $\text{Ca}_2\text{Al}$ , e com o reagente VBS. Para que pudesse comparar se o catalisador composto pela intercalação do VBS atuaria diferente se este reagente fosse apenas homogeneizado na hidrocalumita.

A mistura física com o VBS e o  $\text{Ca}_2\text{Al}$  foi realizada utilizando uma razão molar, aproximada, de VBS e hidrocalumita igual a 1. Os reagentes foram misturados em um almofariz. Após a homogeneização, a mistura foi calcinada a  $750^\circ\text{C}$  por 4 h, em atmosfera de

$N_2$  e, ou, de  $O_2$ . Os dois materiais obtidos foram testados como catalisadores em reações de transesterificação de óleo de soja e metanol. Os resultados são mostrados na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3** Resultados de conversão utilizando a mistura física calcinada em atmosferas de  $N_2$  ou  $O_2$

Amostras	Conversão a ésteres metílicos - 8h de reação	
	Calcinação em $N_2$	Calcinação em $O_2$
Mistura física	11%	97%
$Ca_2Al$ -VBS3	37%	-
$Ca_2Al$ -VBS4	-	29%

Os resultados mostraram que com 8 h de reação foram obtidos 11% e 97% de conversão a ésteres metílicos utilizando a mistura calcinada em  $N_2$  e  $O_2$ , respectivamente. Esses valores são diferentes de quando foi utilizado o  $Ca_2Al$ -VBS3 e o  $Ca_2Al$ -VBS4, que obtiveram nesse mesmo tempo de reação 37 e 29%, respectivamente. Estes resultados mostram que os produtos de decomposição térmica do  $Ca_2Al$ -VBS e da mistura física são quimicamente distintos, o que acarretou em diferentes atividades catalíticas.

Quando a mistura física é calcinada em  $O_2$ , o VBS é possivelmente degradado formando gases, restando apenas os derivados da hidrocalumita,  $Ca_2Al$ -c. O  $Ca_2Al$ -c é mais ativo do que o  $Ca_2Al$ -VBS4 na reação de transesterificação, levando a conversão de 97% em 1,5 h de reação, conforme mostrado na Figura 4.8 e na Figura 5.9, o que explica os valores de 97% e 29% de conversão com os materiais calcinados em  $O_2$ . Na mistura, o  $Ca_2Al$ -c, respondeu pelo rendimento elevado da conversão, em relação à mistura. O carbono formado deve ter desativado os sítios catalíticos do precursor  $Ca_2Al$ , levando a um rendimento de apenas 11% para a mistura física.

A mistura física, quando calcinada em atmosfera de  $N_2$ , gera além dos derivados da hidrocalumita, um composto de carbono, que não se mostraram ativos na transesterificação, obtendo apenas 11% de conversão. Utilizando o  $Ca_2Al$ -VBS3 foi possível obter 37% de conversão, valor maior do que quando foi utilizada a mistura calcinada em  $N_2$ , de 11%.

Os resultados apresentados mostram que foi possível sintetizar a hidrocalumita intercalada com VBS,  $Ca_2Al$ -VBS, e que seus derivados de decomposição apresentaram menores atividades catalíticas do que quando comparado com a atividade da hidrocalumita

que foi intercalada com  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$  (Capítulo 4). A síntese dos HDL permite que as propriedades de seus derivados de decomposição térmica sejam ajustadas, por meio da escolha dos cátions metálicos e também dos ânions utilizados para intercalação. Constantino e Pinnavaia (1995) também relatam que diferentes ânions intercalados em HDL podem influenciar na área superficial específica e na propriedade ácido-base dos HDL e nos seus produtos de decomposição térmica e consequentemente nas suas atividades catalíticas (CONSTANTINO; PINNAVAIA, 1995).

## 5.2 Conclusões

Os difratogramas de raios X e os cálculos de espaçamento basais para o composto do tipo da hidrocalumita intercalada com o VBS mostraram ser característicos da intercalação do monômero. Além disso, o espaçamento basal sugere que a intercalação do VBS tenha sido em dupla camada. As análises de FTIR indicam que houve a intercalação e posterior polimerização do monômero entre as lamelas da hidrocalumita.

As imagens obtidas por MEV apresentam diferentes morfologias para os materiais sintetizados. A área superficial específica e a distribuição de tamanho de poros para esses materiais tratados termicamente em diferentes atmosferas foram similares. A DRXP dos produtos de decomposição térmica do  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS}$ , quando tratado em atmosfera de  $\text{O}_2$ , mostra a obtenção de uma mistura de Ca, Al, O e S. Quando tratado em atmosfera de  $\text{N}_2$  foi gerado um material amorfo e  $\text{CaO}$ .

Apesar de a morfologia dos catalisadores serem diferentes do  $\text{Ca}_2\text{Al-c}$ , não houve o ganho de área superficial específica esperado para os materiais obtidos.

Os materiais obtidos  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS3}$  e  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS4}$  apresentaram velocidades de reação próximas até 9 h de reação. Após esse tempo o  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS4}$  se mostrou mais ativo que o anterior, obtendo conversão de 96% a ésteres metílicos com 12 h de reação. Conclui-se assim que as diferentes atmosferas utilizadas durante o tratamento térmico gerou materiais com atividades catalíticas distintas.

Os produtos de decomposição térmica da mistura física da hidrocalumita com o VBS, utilizando atmosfera de  $\text{O}_2$  na calcinação, mostraram-se mais ativos do que o  $\text{Ca}_2\text{Al-VBS4}$



produzido em atmosfera de  $O_2$  e com VBS intercalado na estrutura. Porém, quando a mistura foi tratada em atmosfera de  $N_2$ , a atividade catalítica foi menor do que o  $Ca_2Al$ -VBS3, em consequência do carbono gerado.

Ao comparar o  $Ca_2Al$ -VBS3 e o  $Ca_2Al$ -VBS4 com o  $Ca_2Al$ -c, mostrado no Capítulo 4, observa-se que os diferentes ânions intercalados, VBS e  $Cl^-$ , foram capazes de influenciar na formação de catalisadores com atividades distintas na reação de transesterificação, sendo que, a hidrocalumita intercalada com cloreto apresentou atividade catalítica superior.

A menor atividade catalítica encontrada para o  $Ca_2Al$ -VBS3 e  $Ca_2Al$ -VBS4, quando comparado com o  $Ca_2Al$ -c (Capítulo 4), é atribuída à presença de diferentes compostos além do  $CaO$ , que se mostraram pouco ativos na catálise, atuando como “diluentes” da fase ativa. Embora com menor atividade, os catalisadores são passíveis de uso e podem levar a uma menor lixiviação do cálcio, o que é um ponto positivo.

### 5.3 Perspectivas

Pretende-se prosseguir com os estudos com o  $Ca_2Al$ -VBS3 e  $Ca_2Al$ -VBS4, mais especificamente:

- Na caracterização, utilizar outras técnicas analíticas para tentar quantificar a basicidade, como métodos de titulação;
- Calcular as constantes de velocidade aparente das reações;
- Realizar testes de reuso;
- Verificar se a catálise também ocorre em fase homogênea;
- Realizar a reação com teores maiores de catalisador e com razões metanol/óleo maiores, visando reduzir o tempo de conversão.

Além disso, pretende-se intercalar outros ânions na hidrocalumita, como o carbonato e a hidroxila, e estudar a atividade catalítica dos seus produtos de decomposição térmica em reações de transesterificação.

## REFERÊNCIAS

- ABELLO, S.; MEDINA, F.; TICHIT, D.; et al. Aldol Condensations Over Reconstructed Mg-Al Hydrotalcites: Structure-Activity Relationships Related to the Rehydration Method. **Chemistry - A European Journal**, v. 11, n. 2, p. 728–739, 2005.
- ALBUQUERQUE, M. C. G.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; et al. MgM (M=Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, n. 2, p. 162–168, 2008.
- ALLMANN, V. R.; LOHSE, H. H.; HELLNER, E. Die Kristallstruktur des Koenenits, eine Doppelschichtstruktur mit zwei inkommensurablen Teilgittern. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 56, n. 1959, p. 7–22, 1962.
- ANDRÉ CREMONEZ, P.; FEROLDI, M.; CÉZAR NADALETI, W.; et al. Biodiesel production in Brazil: Current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 415–428, 2015.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 20/5/2015.
- ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. D. O.; HENRIQUES, C. A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 548–554, 2008.
- ARENDS, I.; SHELDON, R. A.; HANEFELD, U. Introduction: Green Chemistry and Catalysis. In: R. A. SHELDON; W. C. E. ARENDS; U. HANEFELD (Eds.); **Green Chemistry and Catalysis**. p.1–47, 2007. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, v. 36, n. 2, p. 437–443, 2011.
- BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. **Applied Energy**, v. 87, n. 6, p. 1815–1835, 2010.
- BEJAN, C. C. C.; CELANTE, V. G.; CASTRO, E. V. R. DE; PASA, V. M. D. Effect of Different Alcohols and Palm and Palm Kernel (Palmist) Oils on Biofuel Properties for Special Uses. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 8, p. 5128–5135, 2014.
- BENÍCIO, L. P. F.; SILVA, R. A.; LOPES, J. A.; et al. Layered Double Hydroxides: Nanomaterials for Applications in Agriculture. **Revista Brasileira Ciências do Solo**, v. 39, n. 1, p. 1–13, 2015.
- BENJAPORNKULAPHONG, S.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; BUNYAKIAT, K. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, n. 3, p. 468–474, 2009.
- Biocombustíveis - Brasil. Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica.**

**Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República – NAE.** Brasília, 2005.

BOEY, P.-L.; MANIAM, G. P.; HAMID, S. A. Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 24, p. 6362–6368, 2009.

BÖKE, H.; AKKURT, S.; ÖZDEMİR, S.; GÖKTÜRK, E. H.; CANER SALTİK, E. N. Quantification of  $\text{CaCO}_3\text{--CaSO}_3\cdot 0.5\text{H}_2\text{O--CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mixtures by FTIR analysis and its ANN model. **Materials Letters**, v. 58, n. 5, p. 723–726, 2004.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2839–2849, 2012.

BRITO, A.; BORGES, M. E.; GARÍN, M.; HERNÁNDEZ, A. Biodiesel Production from Waste Oil Using Mg–Al Layered Double Hydroxide Catalysts. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 2952–2958, 2009.

BRITO, E. S. .; PINTO, G. A. S. .; BRUNO, L. M. .; AZEREDO, H. M. C. A metodologia de superfície de resposta (MSR) na otimização de processos biológicos: A determinação dos valores de pH e temperatura ótimos para a atividade enzimática. Reunião regional sociedade brasileira de bioquímica e biologia molecular - Sbbq. **Anais...**, 2003.

CAMPOS-MOLINA, M. J.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MÉRIDA-ROBLES, J.; et al. Base Catalysts Derived from Hydrocalumite for the Transesterification of Sunflower Oil. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 2, p. 979–984, 2010.

CANTRELL, D. G.; GILLIE, L. J.; LEE, A. F.; WILSON, K. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 287, n. 2, p. 183–190, 2005.

CARDOSO, C. C.; CELANTE, V. G.; CASTRO, E. V. R. DE; PASA, V. M. D. Comparison of the properties of special biofuels from palm oil and its fractions synthesized with various alcohols. **Fuel**, v. 135, p. 406–412, 2014.

CARVALHO, P. T. DE. **Balço de emissões de gases de efeito estufa de biodiesel produzido a partir de soja e dendê no Brasil**, 2012. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

CASTRO, C. S.; FERRETI, C.; COSIMO, J. I. DI; ASSAF, J. M. Support influence on the basicity promotion of lithium-based mixed oxides for transesterification reaction. **Fuel**, v. 103, p. 632–638, 2012.

CASTRO, C. S.; GARCIA, L. C. F.; ASSAF, J. M. The enhanced activity of Ca/MgAl mixed oxide for transesterification. **Fuel Processing Technology**, v. 125, n. 3, p. 73–78, 2014.

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

CÉSAR, A. D. S.; ALMEIDA, F. D. A.; SOUZA, R. P. DE; SILVA, G. C.; ATABANI, A. E. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 1213–1220, 2015.

CHANG, Z.; ZHAO, N.; LIU, J.; et al. Cu–Ce–O mixed oxides from Ce-containing layered double hydroxide precursors: Controllable preparation and catalytic performance. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 12, p. 3232–3239, 2011.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDIET, J. W. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

CHOUDARY, B. M.; LAKSHMI KANTAM, M.; VENKAT REDDY, C. R.; KOTESWARA RAO, K.; FIGUERAS, F. The first example of Michael addition catalysed by modified Mg–Al hydrotalcite. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 146, n. 1-2, p. 279–284, 1999.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: EDUSP/Moderna, 1981.

CONSTANTINO, V. R. L.; PINNAVAIA, T. J. Basic Properties of  $Mg_{2+1-x}Al_{3+x}$  Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions. **Inorganic Chemistry**, v. 34, n. 4, p. 883–892, 1995.

CORTES-CONCEPCION, J. A.; PATCAS, F.; AMIRIDIS, M. D. Effect of Li on the catalytic activity of MgO for the synthesis of flavanone. **Applied Catalysis A: General**, v. 386, n. 1-2, p. 1–8, 2010.

CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. A new method of intercalation by anion exchange in layered double hydroxides. **Chemical Communications**, , n. 2, p. 155–156, 1999.

CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 64–70, 2000.

CREPALDI, E. L.; TRONTO, J.; CARDOSO, L. P.; VALIM, J. B. Sorption of terephthalate anions by calcined and uncalcined hydrotalcite-like compounds. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 211, n. 2-3, p. 103–114, 2002.

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

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. DA C.; CONSTANTINO, V. R. L.; TRONTO, J.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159–171, 2010.

DABDOUB, M.; BRONZEL, J.; RAMPIN, M. Biodiesel: a critical overview on the current status and perspectives at the academy and industry. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776–792, 2009.

- DANG, T. H.; CHEN, B.-H.; LEE, D.-J. Application of kaolin-based catalysts in biodiesel production via transesterification of vegetable oils in excess methanol. **Bioresource technology**, v. 145, p. 175–81, 2013.
- DEBECKER, D. P.; GAIGNEAUX, E. M.; BUSCA, G. Exploring, Tuning, and Exploiting the Basicity of Hydrotalcites for Applications in Heterogeneous Catalysis. **Chemistry - A European Journal**, v. 15, n. 16, p. 3920–3935, 2009.
- DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, v. 35, n. 9, p. 4661–4670, 2007.
- DEMIRBAS, A. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. **Fuel**, v. 87, n. 8-9, p. 1743–1748, 2008.
- DI-COSIMO, J. I.; DÍEZ, V. K.; APESTEGUÍA, C. R. Synthesis of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones over thermally activated Mg-Al hydrotalcites. **Applied Clay Science**, v. 13, n. 5-6, p. 433–449, 1998.
- DI-COSIMO, J. I.; DÍEZ, V. K.; XU, M.; IGLESIA, E.; APESTEGUÍA, C. R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. **Journal of Catalysis**, v. 178, n. 2, p. 499–510, 1998.
- DÍEZ, V.; APESTEGUÍA, C. R.; COSIMO, J. I. Effect of the chemical composition on the catalytic performance of Mg<sub>y</sub>AlO<sub>x</sub> catalysts for alcohol elimination reactions. **Journal of Catalysis**, v. 215, n. 2, p. 220–233, 2003.
- DÍEZ, V. K.; COSIMO, J. I.; APESTEGUÍA, C. R. Study of the citral/acetone reaction on Mg<sub>y</sub>AlO<sub>x</sub> oxides: Effect of the chemical composition on catalyst activity, selectivity and stability. **Applied Catalysis A: General**, v. 345, n. 2, p. 143–151, 2008.
- DI-SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 1, p. 207–217, 2008.
- DOMÍNGUEZ, M.; PÉREZ-BERNAL, M. E.; RUANO-CASERO, R. J.; et al. Multiwavelength Luminescence in Lanthanide-Doped Hydrocalumite and Mayenite. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 7, p. 1993–2004, 2011.
- DUPONT, J. A Catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. **Química Nova**, v. 25, n. SUPPL. 1, p. 12–13, 2002.
- EVARISTO, A. B.; GROSSI, J. A. S.; CARNEIRO, A. DE C. O.; et al. Actual and putative potentials of macauba palm as feedstock for solid biofuel production from residues. **Biomass and Bioenergy**, v. 85, p. 18–24, 2016.
- FAN, G.; LI, F.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 20, p. 7040–7066, 2014.

FARGIONE, J.; HILL, J.; TILMAN, D.; POLASKY, S.; HAWTHORNE, P. Land Clearing and the Biofuel Carbon Debt. **Science**, v. 319, n. 5867, p. 1235–1238, 2008.

FORANO, C.; HIBINO, T.; LEROUX, F.; TAVIOT-GUÉHO, C. Chapter 13.1 Layered Double Hydroxides. In: F. Bergaya; B. K. G. Theng; G. Lagaly (Eds.); **Handbook of Clay Science**. v. 1, p.1021–1095, 2006.

GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F. <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 10, p. 1239–1241, 1995.

GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L. DE; RESCK, I. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. FT-Raman Spectroscopy Quantification of Biodiesel in a Progressive Soybean Oil Transesterification Reaction and Its Correlation with <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy Methods. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 5, p. 2475–2480, 2007.

GOMES, J. F. P.; PUNA, J. F. B.; GONÇALVES, L. M.; BORDADO, J. C. M. Study on the use of MgAl hydrotalcites as solid heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy**, v. 36, n. 12, p. 6770–6778, 2011.

GRANADOS, M. L.; POVES, M. D. Z.; ALONSO, D. M.; et al. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, n. 3-4, p. 317–326, 2007.

GRISHCHENKO, R. O.; EMELINA, A. L.; MAKAROV, P. Y. Thermodynamic properties and thermal behavior of Friedel's salt. **Thermochimica Acta**, v. 570, p. 74–79, 2013.

GRYGLEWICZ, S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 3, p. 249–253, 1999.

GUIDA, A.; LHOUTY, M. H.; TICHIT, D.; FIGUERAS, F.; GENESTE, P. Hydrotalcites as base catalysts. Kinetics of Claisen-Schmidt condensation, intramolecular condensation of acetylacetone and synthesis of chalcone. **Applied Catalysis A: General**, v. 164, n. 1-2, p. 251–264, 1997.

HAAS, M. J.; MCALOON, A. J.; YEE, W. C.; FOGLIA, T. A. A process model to estimate biodiesel production costs. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 4, p. 671–678, 2006.

HÁJEK, M.; KUTÁLEK, P.; SMOLÁKOVÁ, L.; et al. Transesterification of rapeseed oil by Mg–Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 160–167, 2015.

HATTORI, H. Solid Base Catalysts: Generation, Characterization, and Catalytic Behavior of Basic Sites. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v. 47, n. 2, p. 67–81, 2004.

HATTORI, H.; SHIMA, M.; KABASHIMA, H. Alcoholysis of ester and epoxide catalyzed by solid bases alcoholysis of propylene oxide. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.

130, p. 3507–3512, 2000.

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, n. 1-2, p. 1–10, 2009.

HENDERSON, A.; GALEANO, G.; BERNAL, R. **Field Guide to the Palms of the Americas**. Princeton ed. Princeton University Press, 1995.

HIANE, P. A.; FILHO, M. M. R.; RAMOS, M. I. L.; MACEDO, M. L. R. Bocaiúva, *Acrocomia Aculeata* (Jacq.) Lodd., Pulp and Kernel Oils: Characterization and Fatty Acid Composition. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, n. 3, p. 256–259, 2005.

HIBINO, T.; YAMASHITA, Y.; KOSUGE, K.; TSUNASHIMA, A. Decarbonation behavior of Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite-like compounds during heat treatment. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, n. 4, p. 427–432, 1995.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4a ed. São Paulo, 2008.

IUPAC. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, 1985.

JANG, B. N.; WANG, D.; WILKIE, C. A. Relationship between the solubility parameter of polymers and the clay dispersion in polymer/clay nanocomposites and the role of the surfactant. **Macromolecules**, v. 38, n. 15, p. 6533–6543, 2005.

JAZIE, A. A.; PRAMANIK, H.; SINHA, A. S. K. Egg Shell Waste-Catalyzed Transesterification of Mustard Oil: Optimization Using Response Surface Methodology (RSM). **2012 2nd International Conference on Power and Energy Systems**, v. 56, p. 52–57, 2012.

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

KHAN, A. I.; O'HARE, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 3191–3198, 2002.

KHOSRAVI, A.; ESMHOSSEINI, M.; JALILI, J.; KHEZRI, S. Optimization of ammonium removal from waste water by natural zeolite using central composite design approach. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 74, n. 1-4, p. 383–390, 2012.

KNOTHE, G. Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 5, p. 489–493, 2000.

- KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059–1070, 2005.
- KNOTHE, G. “Designer” Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 2, p. 1358–1364, 2008.
- KNOTHE, G. .; VAN-GERPEN, J. .; PEREIRA, L. .; KRAHL, J. **Manual de biodiesel**. São Paulo, 2006.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. VAN; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. Champaign, IL, 2005.
- KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 24, n. 68, p. 223–253, 2010.
- KOTWAL, M. S.; NIPHADKAR, P. S.; DESHPANDE, S. S.; BOKADE, V. V.; JOSHI, P. N. Transesterification of sunflower oil catalyzed by flyash-based solid catalysts. **Fuel**, v. 88, n. 9, p. 1773–1778, 2009.
- KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; et al. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2798–2806, 2008.
- KUWAHARA, Y.; TSUJI, K.; OHMACHI, T.; et al. Transesterifications using a hydrocalumite synthesized from waste slag: an economical and ecological route for biofuel production. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 9, p. 1842, 2012.
- LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. **Biotechnology advances**, v. 28, n. 4, p. 500–18, 2010.
- LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P. B. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. **Bioresource Technology**, v. 80, n. 1, p. 53–62, 2001.
- LEE, A. F.; BENNETT, J. A; MANAYIL, J. C.; WILSON, K. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7887–7916, 2014.
- LEE, D.-W.; PARK, Y.-M.; LEE, K.-Y. Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel Synthesis. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 13, n. 2, p. 63–77, 2009.
- LEE, H.; JUAN, J.; BINTI ABDULLAH, N.; NIZAH MF, R.; TAUFIQ-YAP, Y. Heterogeneous base catalysts for edible palm and non-edible *Jatropha*-based biodiesel production. **Chemistry Central Journal**, v. 8, n. 1, p. 30, 2014.
- LEE, H. V.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; HUSSEIN, M. Z.; YUNUS, R. Transesterification of *jatropha* oil with methanol over Mg–Zn mixed metal oxide catalysts. **Energy**, v. 49, n. 1, p.



12–18, 2013.

Lei n° 19.485. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=15774>>. Acesso em: 11/12/2015.

LEROUX, F.; BESSE, J. Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3507–3515, 2001.

LI, F.; DUAN, X. Applications of Layered Double Hydroxides. **Layered Double Hydroxides**. p.193–223, 2006. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag.

LI, F.; JIANG, X.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Structure and Basicity of Mesoporous Materials from Mg/Al/In Layered Double Hydroxides Prepared by Separate Nucleation and Aging Steps Method. **Journal of Porous Materials**, v. 12, n. 1, p. 55–63, 2005.

LIU, X.; FAN, B.; GAO, S.; LI, R. Transesterification of tributyrin with methanol over MgAl mixed oxides derived from MgAl hydrotalcites synthesized in the presence of glucose. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 761–768, 2013.

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

LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S.; PIAO, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**, v. 87, n. 2, p. 216–221, 2008.

LOPES, D. C.; STEIDLE NETO, A. J. Potential Crops for Biodiesel Production in Brazil: A Review. **World Journal of Agricultural Sciences**, v. 7, n. 2, p. 206–217, 2011.

LÓPEZ-SALINAS, E.; SERRANO, M. E. L.; JÁCOME, M. A. C.; SECORA, I. S. Characterization of synthetic hydrocalumite-type  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ : Effect of the calcination temperature. **Journal of Porous Materials**, 1995.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; et al. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 14, p. 5353–5363, 2005.

MACALA, G. S.; ROBERTSON, A. W.; JOHNSON, C. L.; et al. Transesterification Catalysts from Iron Doped Hydrotalcite-like Precursors: Solid Bases for Biodiesel Production. **Catalysis Letters**, v. 122, n. 3-4, p. 205–209, 2008.

MACLEOD, C. S.; HARVEY, A. P.; LEE, A. F.; WILSON, K. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, v. 135, n. 1-2, p. 63–70, 2008.

MEHER, L.; VIDYASAGAR, D.; NAIK, S. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248–268, 2006.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; et al. Biodiesel from Castor

Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 5, p. 2262–2265, 2006.

MESBAH, A.; CAU-DIT-COUMES, C.; FRIZON, F.; et al. A New Investigation of the  $\text{Cl}^-$ - $\text{CO}_3^{2-}$  Substitution in AFm Phases. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 6, p. 1901–1910, 2011.

MESBAH, A.; RAPIN, J.-P.; FRANÇOIS, M.; et al. Crystal Structures and Phase Transition of Cementitious Bi-Anionic AFm- $(\text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-})$  Compounds. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 1, p. 261–268, 2011.

MIRANDA, M. J. DE. Relações perigosas: aumento de temperatura e doenças negligenciadas. **Ciência e Cultura**, v. 68, n. 1, p. 14–16, 2015.

MIYATA, S. ANION-EXCHANGE PROPERTIES OF HYDROTALCITE-LIKE COMPOUNDS. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, n. 4, p. 305–311, 1983.

MIYATA, S.; KUMURA, T.; HATTORI, H.; TANABE, K. Physico-chemical properties and structure of magnesia alumina. **Nippon Kagaku Zasshi**, v. 92, p. 514–519, 1971.

MOREIRA, H. M.; GIOMETTI, A. B. D. R. Protocolo de Quioto e as possibilidades de inserção do Brasil no Mecanismo de Desenvolvimento Limpo por meio de projetos em energia limpa. **Contexto Internacional**, v. 30, n. 1, p. 9–47, 2008.

MORPURGO, S.; JACONO, M. LO; PORTA, P. Pillared hydroxycarbonates and mixed oxides. Part 1. Copper-zinc-cobalt-aluminium system. **Journal of Materials Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 197, 1994.

MOUJAHID, E. M.; BESSE, J.-P.; LEROUX, F. Synthesis and characterization of a polystyrene sulfonate layered double hydroxide nanocomposite. In-situ polymerization vs. polymer incorporation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 3324–3330, 2002.

MUPPANENI, T.; REDDY, H. K.; PONNUSAMY, S.; et al. Optimization of biodiesel production from palm oil under supercritical ethanol conditions using hexane as co-solvent: A response surface methodology approach. **Fuel**, v. 107, p. 633–640, 2013.

NAVAJAS, A.; CAMPO, I.; ARZAMENDI, G.; et al. Synthesis of biodiesel from the methanolysis of sunflower oil using PURAL® Mg–Al hydrotalcites as catalyst precursors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1-2, p. 299–309, 2010.

NETO, B. DE B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2a ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

NEWMAN, S. P.; JONES, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 105–115, 1998.

NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; TOTARAT, P.; BUNYAKIAT, K. Ca and Zn mixed oxide

as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil. **Applied Catalysis A: General**, v. 341, n. 1-2, p. 77–85, 2008.

NOORDIN, M. .; VENKATESH, V. .; SHARIF, S.; ELTING, S.; ABDULLAH, A. Application of response surface methodology in describing the performance of coated carbide tools when turning AISI 1045 steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 145, n. 1, p. 46–58, 2004.

PARENTE, E. J. DE S. **Biodiesel, uma aventura tecnológica num país engraçado**. TECBIO ed. Fortaleza, 2003.

PAVEL, O. D.; TICHIT, D.; MARCU, I. C. Acido-basic and catalytic properties of transition-metal containing Mg-Al hydrotalcites and their corresponding mixed oxides. **Applied Clay Science**, v. 61, p. 52–58, 2012.

PÉREZ-BARRADO, E.; PUJOL, M. C.; AGUILÓ, M.; et al. Fast aging treatment for the synthesis of hydrocalumites using microwaves. **Applied Clay Science**, v. 80-81, p. 313–319, 2013.

PÉREZ-RAMÍREZ, J.; ABELLÓ, S.; PERS, N. M. VAN DER. Memory Effect of Activated Mg–Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction. **Chemistry - A European Journal**, v. 13, n. 3, p. 870–878, 2007.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; et al. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6b, p. 1313–1330, 2005.

PRÉVOT, V.; GÉRAUD, E.; STIMPFLING, T.; GHANBAJA, J.; LEROUX, F. Hierarchically structured carbon replica of hybrid layered double hydroxide. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 1, p. 169–177, 2011.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.

RAO, K. K.; GRAVELLE, M.; VALENTE, J. S.; FIGUERAS, F. Activation of Mg–Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions. **Journal of Catalysis**, v. 173, n. 1, p. 115–121, 1998.

REARDON, E. J.; VALLE, S. DELLA. Anion Sequestering by the Formation of Anionic Clays: Lime Treatment of Fly Ash Slurries. **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 4, p. 1218–1223, 1997.

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

REICHLER, W. T. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. **Journal of Catalysis**, v. 101, n. 2, p. 352–359, 1986a.

REICHLER, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid States Ionics**, v. 22, p. 135–141, 1986b.

REIS, M. J. DOS; SILVÉRIO, F.; TRONTO, J.; VALIM, J. B. Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg–Al–CO<sub>3</sub> layered double hydroxides. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2-3, p. 487–492, 2004.

RESKE, J.; SIEBRECHT, J.; HAZEBROEK, J. Triacylglycerol composition and structure in genetically modified sunflower and soybean oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, p. 989–998, 1997.

REY, S.; MERIDA-ROBLES, J.; HAN, K. S.; et al. Acrylate intercalation and in situ polymerisation in iron substituted nickel hydroxides. **Polymer International**, v. 48, n. 15, p. 277, 1999.

REYERO, I.; VELASCO, I.; SANZ, O.; et al. Structured catalysts based on Mg-Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel. **Catalysis Today**, v. 216, p. 211–219, 2013.

ROELOFS, J. C. A A; BOKHOVEN, J. A. VAN; DILLEN, A. J. VAN; GEUS, J. W.; JONG, K. P. DE. The thermal decomposition of Mg-Al hydrotalcites: Effects of interlayer anions and characteristics of the final structure. **Chemistry - A European Journal**, v. 8, n. 24, p. 5571–5579, 2002.

ROUSSELOT, I.; TAVIOT-GUÉHO, C.; LEROUX, F.; et al. Insights on the Structural Chemistry of Hydrocalumite and Hydrotalcite-like Materials: Investigation of the Series Ca<sub>2</sub>M<sup>3+</sup>(OH)<sub>6</sub>Cl·2H<sub>2</sub>O (M<sup>3+</sup>: Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and Sc<sup>3+</sup>) by X-Ray Powder Diffraction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 167, n. 1, p. 137–144, 2002.

ROY, A. DE; FORANO, C.; MALKI, K. EL; BESSE, J.-P. Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry. In: M. L. Occelli; H. E. Robson (Eds.); **Expanded Clays and Other Microporous Solids**. p.108–169, 1992.

SAINI, V. K.; ANDRADE, M.; PINTO, M. L.; CARVALHO, A. P.; PIRES, J. How the adsorption properties get changed when going from SBA-15 to its CMK-3 carbon replica. **Separation and Purification Technology**, v. 75, n. 3, p. 366–376, 2010.

SAKAI, T.; KAWASHIMA, A.; KOSHIKAWA, T. Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 13, p. 3268–3276, 2009.

SALVI, B. L.; PANWAR, N. L. Biodiesel resources and production technologies – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 6, p. 3680–3689, 2012.

SÁNCHEZ-CANTÚ, M.; CAMARGO-MARTÍNEZ, S.; PÉREZ-DÍAZ, L. M.; et al. Innovative method for hydrocalumite-like compounds' preparation and their evaluation in the transesterification reaction. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 509–516, 2015.

- SANKARANARAYANAN, S.; ANTONYRAJ, C. A.; KANNAN, S. Transesterification of edible, non-edible and used cooking oils for biodiesel production using calcined layered double hydroxides as reusable base catalysts. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 57–62, 2012.
- SCARIOT, A. Seed Dispersal and Predation of the Palm *Acrocomia aculeata*. **Principes**, v. 42, n. 1, p. 5–8, 1998.
- SERIO, M. DI; COZZOLINO, M.; GIORDANO, M.; et al. From homogeneous to heterogeneous catalysts in biodiesel production. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 20, p. 6379–6384, 2007.
- SHELDON, R. A.; WALLAU, M.; ARENDS, I. W. C. E. Heterogeneous Catalysts for Liquid-Phase Oxidations: Philosophers' Stones or Trojan Horses? **Accounts of chemical research**, v. 31, n. 8, p. 485–493, 1998.
- SHUZHI, L.; BANGWEI, Z.; XIAOLIN, S.; et al. The structure and infrared spectra of nanostructured MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution powders prepared by the chemical method. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 89-90, p. 405–409, 1999.
- SILVA, C. C. C. M.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M.; ARANDA, D. A. G. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 2, p. 205–210, 2010.
- SILVA, C. DA; VIEITEZ, I.; JACHMANIN, I.; et al. Non-Catalytic Production of Ethyl Esters Using Supercritical Ethanol in Continuous Mode. **Biodiesel - Feedstocks, Production and Applications**, 2012. InTech.
- SILVA, L. N. **Síntese e caracterização de biodiesel a partir dos óleos da macaúba para usos especiais incluindo blendas com querosene de aviação**, 2013. Universidade Federal de Minas Gerais.
- SILVA, L. N.; CARDOSO, C. C.; PASA, V. M. D. Synthesis and characterization of esters from different alcohols using Macauba almond oil to substitute diesel oil and jet fuel. **Fuel**, v. 166, p. 453–460, 2016.
- SILVA, P. R. F. DA; FREITAS, T. F. S. DE. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, v. 38, n. 3, p. 843–851, 2008.
- SINGH CHOUHAN, A. P.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2011.
- SINGH, D.; BHOI, R.; GANESH, A.; MAHAJANI, S. Synthesis of Biodiesel from Vegetable Oil Using Supported Metal Oxide Catalysts. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 4, p. 2743–2753, 2014.
- SOUSA, F. P.; CARDOSO, C. C.; PASA, V. M. D. Producing hydrocarbons for green diesel and jet fuel formulation from palm kernel fat over Pd/C. **Fuel Processing Technology**, v. 143, p. 35–42, 2016.

- SOUSA, F. P.; LUCIANO, M. A.; PASA, V. M. D. Thermogravimetry and Viscometry for Assessing the Ester Content (FAME and FAEE). **Fuel Processing Technology**, v. 109, p. 133–140, 2013.
- SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, n. 2, p. 111–133, 2000.
- STAMENKOVIĆ, O. S.; TODOROVIĆ, Z. B.; LAZIĆ, M. L.; VELJKOVIĆ, V. B.; SKALA, D. U. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 5, p. 1131–1140, 2008.
- STIMPFLING, T.; LEROUX, F. Carbon composites and replicas from intercalated layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 50, p. 367–375, 2010.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667–676, 2007.
- SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768–775, 2009.
- TANTIRUNGROTECHAI, J.; CHOTMONGKOLSAP, P.; POHMAKOTR, M. Synthesis, characterization, and activity in transesterification of mesoporous Mg–Al mixed-metal oxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 128, n. 1-3, p. 41–47, 2010.
- TARIQ, M.; ALI, S.; AHMAD, F.; et al. Identification, FT-IR, NMR (1H and 13C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 3, p. 336–341, 2011.
- TAYLOR, H. F. W. Crystal Structures of Some Double Hydroxide Minerals. **Mineralogical Magazine**, v. 39, n. 304, p. 377–389, 1973.
- TEIXEIRA, A. P. C.; SANTOS, E. M.; VIEIRA, A. F. P.; LAGO, R. M. Use of chrysotile to produce highly dispersed K-doped MgO catalyst for biodiesel synthesis. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p. 104–110, 2013.
- TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338–350, 2006.
- TICKELL, J. **From the fryer to the fuel tank: The complete guide to using vegetable oil as an alternative fuel**. 3a ed. Holywood: Tickell Energy, 2003.
- TILMAN, D.; HILL, J.; LEHMAN, C. Carbon-Negative Biofuels from Low-Input High-Diversity Grassland Biomass. **Science**, v. 314, n. 5805, p. 1598–1600, 2006.
- TRONTO, J.; BORDONAL, A. C.; NAAL, Z.; VALIM, J. B. Conducting Polymers / Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites. **Materials Science - Advanced Topics**.

p.3–32, 2013.

TRONTO, J.; PINTO, F. G.; COSTA, L. M. DA; et al. In situ oligomerization of 2-(thiophen-3-yl)acetate intercalated into Zn<sub>2</sub>Al layered double hydroxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 221, p. 391–397, 2015.

TURCO, M.; BAGNASCO, G.; COSTANTINO, U.; et al. Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol I. Preparation and characterization of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts from a hydrotalcite-like LDH precursor. **Journal of Catalysis**, v. 228, n. 1, p. 43–55, 2004.

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

VACCARI, A. Clays and catalysis: a promising future. **Applied Clay Science**, v. 14, n. 4, p. 161–198, 1999.

VALENTE, J. S.; HERNANDEZ-CORTEZ, J.; CANTU, M. S.; FERRAT, G.; LÓPEZ-SALINAS, E. Calcined layered double hydroxides Mg–Me–Al (Me: Cu, Fe, Ni, Zn) as bifunctional catalysts. **Catalysis Today**, v. 150, n. 3-4, p. 340–345, 2010.

VALLE, P. W. P. A.; REZENDE, T. F.; SOUZA, R. A.; FORTES, I. C. P.; PASA, V. M. D. Combination of Fractional Factorial and Doehlert Experimental Designs in Biodiesel Production: Ethanolysis of *Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* Stokes Oil Catalyzed by Sodium Ethoxide. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 10, p. 5219–5227, 2009.

VAN-GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1097–1107, 2005.

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 757–767, 2009.

VIEILLE, L.; MOUJAHID, E. M.; TAVIOT-GUÉHO, C.; et al. In situ polymerization of interleaved monomers: a comparative study between hydrotalcite and hydrocalumite host structures. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2-3, p. 385–393, 2004.

VIEILLE, L.; ROUSSELOT, I.; LEROUX, F.; BESSE, J.; TAVIOT-GUÉHO, C. Hydrocalumite and Its Polymer Derivatives. 1. Reversible Thermal Behavior of Friedel's Salt: A Direct Observation by Means of High-Temperature in Situ Powder X-ray Diffraction. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 23, p. 4361–4368, 2003.

VIEILLE, L.; TAVIOT-GUÉHO, C.; BESSE, J.; LEROUX, F. Hydrocalumite and Its Polymer Derivatives. 2. Polymer Incorporation versus in Situ Polymerization of Styrene-4-sulfonate. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 23, p. 4369–4376, 2003.

VIRIYA-EMPIKUL, N.; KRASAE, P.; PUTTASAWAT, B.; et al. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 10, p. 3765–3767, 2010.

WANG, B.; LI, S.; TIAN, S.; FENG, R.; MENG, Y. A new solid base catalyst for the transesterification of rapeseed oil to biodiesel with methanol. **Fuel**, v. 104, p. 698–703, 2013.

WHILTON, N. T.; VICKERS, P. J.; MANN, S. Bioinorganic clays: synthesis and characterization of amino- and polyamino acid intercalated layered double hydroxides. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 8, p. 1623–1629, 1997.

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

XU, C.; ENACHE, D. I.; LLOYD, R.; et al. Mgo Catalysed Triglyceride Transesterification for Biodiesel Synthesis. **Catalysis Letters**, v. 138, n. 1-2, p. 1–7, 2010.

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

YAN, D.; LU, J.; WEI, M.; et al. In situ polymerization of the 4-vinylbenzenesulfonic anion in Ni-Al-layered double hydroxide and its molecular dynamic simulation. **The journal of physical chemistry. A**, v. 112, n. 33, p. 7671–7681, 2008.

YANISHEVSKII, V. M. Investigation of ir absorption spectra of binary calcium aluminate glasses and products of their crystallization. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 55, n. 6, p. 1224–1228, 1992.

ZABETI, M.; WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 6, p. 770–777, 2009.

ZANETTE, A. F.; BARELLA, R. A.; PERGHER, S. B. C.; et al. Screening, optimization and kinetics of *Jatropha curcas* oil transesterification with heterogeneous catalysts. **Renewable Energy**, v. 36, n. 2, p. 726–731, 2011.

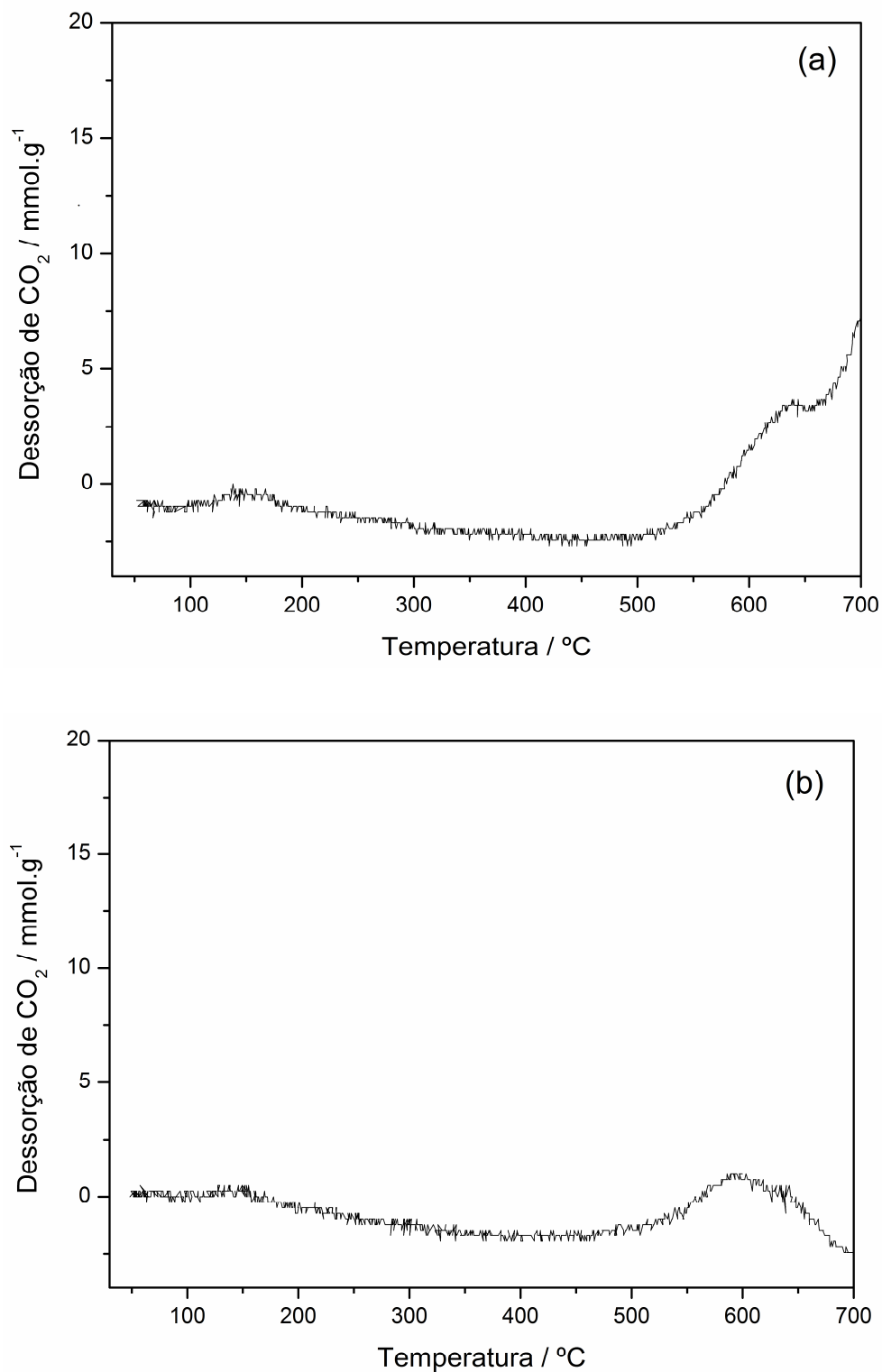
ZHANG, F.; XIANG, X.; LI, F.; DUAN, X. Layered Double Hydroxides as Catalytic Materials: Recent Development. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 12, n. 4, p. 253–265, 2008.

ZHANG, X. K.; WALTERS, A. B.; VANNICE, M. A. Catalytic Reduction of NO by CH<sub>4</sub> over Li-Promoted MgO. **Journal of Catalysis**, v. 146, n. 2, p. 568–578, 1994.

ZHAO, X.; ZHANG, F.; XU, S.; EVANS, D. G.; DUAN, X. From Layered Double Hydroxides to ZnO-based Mixed Metal Oxides by Thermal Decomposition: Transformation Mechanism and UV-Blocking Properties of the Product. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 13, p. 3933–3942, 2010.

ZÜMREOĞLU-KARAN, B.; AY, A. N. Layered double hydroxides — multifunctional nanomaterials. **Chemical Papers**, v. 66, n. 1, p. 1–10, 2011.



APÊNDICE A – Análises de TPD-CO<sub>2</sub> para Ca<sub>2</sub>Al-VBS3 e Ca<sub>2</sub>Al-VBS4**Figura A.1** Curvas de dessorção de CO<sub>2</sub> do (a) Ca<sub>2</sub>Al-VBS3 e (b) Ca<sub>2</sub>Al-VBS4.

**APÊNDICE B – Artigos publicados**

1. PRADO, R. G.; ALMEIDA, G. D.; CARVALHO, M. M. O.; GALVAO, L. M.; BEJAN, C. C. C.; COSTA, L. M.; PINTO, F. G.; TRONTO, J.; PASA, V. M. D. Multivariate method for transesterification reaction of soybean oil using calcined Mg-Al layered double hydroxide as catalyst. *Catalysis Letters*, v. 144, p. 1062-1073, 2014.
2. COELHO, J. V.; GUEDES, M. S. ; PRADO, R. G. ; TRONTO, J. ; ARDISSON, J. D.; PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Effect of iron precursor on the Fenton-like activity of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/mesoporous silica catalysts prepared under mild conditions. *Applied Catalysis. B, Environmental (Print)*, v. 144, p. 792-799, 2013.
3. SANTOS, R. M. M.; GONCALVES, R. G. L.; PRADO, R. G.; PINTO, M. M. C. E.; CONSTANTINO, V. R. L.; COSTA, L. M.; PINTO, F. G.; TRONTO, J. Removal of sodium dodecylbenzenesulphonate and cetyltrimethylammonium bromide using a carbon composite derived from modified Zn-Al-Layered Double Hydroxide. *Adsorption Science & Technology*, v. 31, n. 8, p. 711-728, 2013.
4. PASSOS, F. R.; FERNANDES, R. V. B.; LIMA, C. F.; PRADO, R. G.; ROCHA, R. A. R.; SILVA, T. L. Avaliação da qualidade de marcas comerciais de doce de leite pastoso comercializados na região do Alto Paranaíba/MG. *Revista Magistra*, v. 25, p. 251-259, 2013.

**Artigo submetido**

1. PRADO, R. G.; ALMEIDA, G. D.; OLIVEIRA, A. R.; SOUZA, P. M. T. G.; CARDOSO, C.C.; CONSTANTINO, V. R. L.; PINTO, F. G.; TRONTO, J.; PASA, V. M. D. Ethanolysis and methanolysis of soybean and macauba oils catalyzed by mixed oxide Ca-Al from hydrocalumite for biodiesel production. *Energy & Fuels*, 2016.