



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - UFSCar
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA – PPGEQ

PRODUÇÃO DE MONOÉSTER VIA ETANÓLISE POR
HIDROTALCITAS TERMOATIVADAS:
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Lana Christiane de Albuquerque Mazzone

São Carlos, 2011.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - UFSCar
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – PPGEQ**

**PRODUÇÃO DE MONOÉSTER VIA ETANÓLISE POR
HIDROTALCITAS TERMOATIVADAS:
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO**

Lana Christiane de Albuquerque Mazzone

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. José Mansur Assaf

São Carlos, 2011.

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M478pm

Mazzone, Lana Christiane de Albuquerque.

Produção de monoéster via etanolise por hidrotalcitas termoativadas : síntese e caracterização / Lana Christiane de Albuquerque Mazzone. -- São Carlos : UFSCar, 2011. 53 f.

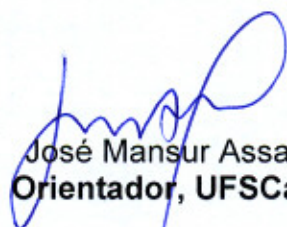
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Catalisadores. 2. Transesterificação. 3. Óxidos mistos. 4. Sol-gel. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
LANA CHRISTIANE DE ALBUQUERQUE MAZZONE APRESENTADA AO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 31 DE MARÇO DE 2011.


BANCA EXAMINADORA:



José Mansur Assaf
Orientador, UFSCar



Murilo Daniel de Mello Innocentini
UNAERP



Luiz Fernando de Moura
Luiz Fernando de Moura
UFSCar

Aos meus pais, Odileia e Frank, com muito amor.

“A imaginação é mais importante que o
conhecimento”.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu Pai, nosso Senhor pelo fruto da dedicação e resiliência.

Aos meus pais, Frank (*in memoriam*) e Odileia Mazzone, por dedicarem suas vidas com muito amor pela minha formação.

À minha avó, Irene Ribeiro, por fazer companhia a minha mãe durante minha ausência e a todos os entes queridos que torceram muito.

Ao Marcos Cavalcante, por carinho mútuo e trocas de aprendizado durante nossos mestrados.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por ter sido a principal agência financiadora desde o princípio ao fim de todas as pesquisas acadêmicas desenvolvidas ao longo da minha formação.

Ao prof. Mansur Assaf, por apoiar a concepção desse trabalho.

Ao prof. Ernesto Urquieta-González, por emprestar o reagente principal para teste inicial da síntese do catalisador.

Ao prof. Dilson Cardoso, por conceder o teste catalítico na sua linha de reação.

To Othman Roslee, the main author that I revised, who discuss with me all doubts about his sol-gel method (thanks).

Ao prof. José Silveira pela revisão do abstract.

Ao prof. Fabiano Fernandes, por me engajar nas atividades de iniciação tecnológica referentes à produção de biocombustíveis.

Ao Ricardo Mendes, por ter concedido a minha primeira vivência profissional na área de produção de biodiesel.

Aos grandes amigos peruanos: Maribel Ramirez e José Luís, por serem muito gentis e bons transferidores de conhecimentos.

Aos visitantes da UFSCar-LabCat e novos amigos: Saulo e Diego (UFBa), Beatriz e Alécia (UFG), Lucelindo (EESC/USP) por terem sido bastante amistosos e compartilharem bons momentos.

Aos parceiros de laboratório: Renata Uema, Demian, Jailson, Silmara, Fernanda, Letícia, Ivana, Ediane (LabCat); Sandra, Adilson e Dasciana (LabEnz) por serem sempre solícitos em ajudar.

A todos os profissionais da UFSCar envolvidos diretos e indiretamente no progresso desse trabalho: Oscar e Adilson (dupla executora de novos materiais); Luciana e Natália (dupla responsável pelos trâmites burocráticos); Hérica (organizadora das festinhas), Rômulo, Espanhol e Guilherme (trio das análises térmicas) e a Alexandra (atenuadora de geração de resíduos do LabCat).

RESUMO

Entre os biocombustíveis da 1ª geração, destaca-se o biodiesel com características equivalentes às do diesel mineral, porém menos poluentes. Ele pode ser obtido pela transesterificação de triglicerídeos de gorduras ou óleos vegetais por (m)etanólise. Visando a melhoria do processo químico, têm sido realizados estudos com diferentes tipos de catálise: i) homogênea (ácida – p.ex.: H_2SO_4 e básica – p.ex.: KOH), ii) heterogênea (ácida – p.ex.: montmorilonita, básica – p.ex.: hidrotalcita e enzimática – p.ex.: lipase imobilizada). No entanto, os catalisadores básicos sólidos mostram-se atrativos por serem mais fáceis de separar do meio reacional por filtração, evitando tanto a formação de subprodutos, quanto a necessidade de neutralização do biodiesel. Nesse grupo, alguns catalisadores destacam-se dos demais, tais como as hidrotalcitas. Estas, tratadas termicamente, resultam em óxidos mistos com elevada área superficial e basicidade. A avaliação da eficiência desses catalisadores heterogêneos contendo K-Mg-Al foi estudada neste trabalho utilizando a reação de transesterificação de molécula-modelo ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$) por etanólise sob condições reacionais amenas: 50°C , 30 min, $\text{EtOH}:\text{AcMe} = 6:1$ e 4% de massa de catalisador. As hidrotalcitas foram preparadas pelos métodos de sol-gel e impregnação. No sol-gel, fixaram-se as seguintes variáveis: teor de carbonato (2% m/m), tempo (18h) e temperatura (90°C) de síntese. O teor de Mg:Al e o tempo de envelhecimento foram variados em 2:1-3:1 e 1-3 dias, respectivamente. Realizou-se impregnação, por via úmida incipiente, de diferentes percentuais de cátions potássio (2, 5 e 10%) em óxido misto obtido da hidrotalcita sintetizada por sol-gel. Através dos resultados de difração de raios X e análise térmica verificou-se que os compostos produzidos eram diferentes quanto à cristalinidade, ordenação estrutural e quantidade de moléculas de água presentes na estrutura. Os poros dos materiais obtidos apresentaram, em média, diâmetros grandes, entre 14-21 nm para as amostras sol-gel, e 12 nm para as impregnadas. A basicidade destes materiais foi determinada pelo teste de dessorção de CO_2 a temperatura programada. Pela análise dos efeitos das variáveis estudadas na reação de transesterificação observou-se maior influência da temperatura e os catalisadores mais ativos para essa condição (70°C , 30 min e razão de 6:1) foram testados quanto ao seu reuso. O catalisador mais estável na atividade catalítica foi o óxido (2KHTTa3-1) sintetizado por precursor via sol-gel com maior teor de magnésio na composição, envelhecido por um dia.

PALAVRAS-CHAVE: TRANSESTERIFICAÇÃO, ÓXIDO MISTO, SOL-GEL.

ABSTRACT

Among biofuels of the 1st generation, biodiesel stands out for its equivalent features to those of mineral diesel, however less polluting. It can be obtained by transesterification of triglyceride fats or vegetable oils by (m)ethanolysis. Aiming at improving the chemical process, different types of catalysis have been studied: i) homogeneous (acid – e.g. H₂SO₄ and basic – e.g. KOH), ii) heterogeneous (acid – e.g. Montmorillonite, basic – e.g. Hydrotalcite and enzymatic – e.g. immobilized Lipases). However, the basic solid catalysts show themselves attractive because they are easily separated from the reaction media by filtration, avoiding both the formation of by-products and the need for biodiesel neutralization. In this group of catalysts there are some that stand out from the others, such as hydrotalcites, which, when thermally treated, result in mixed oxides with high superficial area and basicity. In this study, the efficiency of these heterogeneous catalysts containing K-Mg-Al was investigated in the transesterification of the molecule-model (CH₃COOCH₃) via ethanolysis in mild reaction conditions: 323K, 30 min, EtOH:AcMe=6:1 and 4 wt % of catalyst. Two methods to synthesize the hydrotalcite were used: sol-gel and impregnation. In the sol-gel, the variables fixed were: mass of carbonate (2 wt %), synthesis time (18hrs) and temperature (363K). The ratio of Mg:Al and the aging time varied in the range of 2:1-3:1 and 1-3 days, respectively. For the evaluation of this method, the incipient-wetness impregnation was used through addition of different percentage of potassium cations (2, 5 and 10%) in mixed oxide originated from the free sol-gel alkali metals hydrotalcite. Through the results of X-ray diffraction and thermal analysis it was found that the compounds produced were different in crystallinity, structural order and quantity of water molecules present in the structure. The pores of the obtained materials presented, on average, large diameters, between 14-21 nm to sol-gel samples, and 12 nm for the impregnated ones. The basicity of these were determinate by test of CO₂ desorption at a programmed temperature. Among the studied parameters in the reaction of transesterification, the temperature showed the biggest influence. Thus, the most active catalysts for this condition (343K, 30 min and ratio of 6:1) were tested in regards to their reuse. The most stable catalyst in catalytic activity was the oxide (2KHTTa3-1) synthesized through precursor via sol-gel with highest quantity of magnesium in its composition and aged for one day.

KEYWORDS: TRANSESTERIFICATION, MIXED OXIDE, SOL-GEL.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(m)etílica – metílica e etílica

AGL – Ácidos Graxos Livres

ATB – tri-sec-butóxido de alumínio

Bn° – percentual de biodiesel em óleo diesel

BET – método de Brunauer, Emmet e Teller aplicado para cálculo da área superficial

BDDT – método de Brunauer, Deming, Deming e Teller para classificação de isotermas

BJH – método de Barret, Joiner e Halenda aplicado para cálculo de volume de poros

Et__ – Etila

HT – Hidrotalcita (material precursor)

HTTa – Hidrotalcita Termoativada sem fonte de carbonato

2XHT – Hidrotalcita com diferentes fontes de carbonato, onde X= (Na, K ou NH₄) com 2% m/m de X

Me__ – Metila

p/p₀ – pressão relativa

PVA – Poli(vinil)álcool

S_{BET} – Área Superficial Específica

SG – Sol-Gel

T_d – Temperatura dessortiva

t_{env.} – tempo de envelhecimento

V_m – Volume de gás adsorvido

V_P – Volume de Poros

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo reacional proposto por Hattori e colaboradores.....	4
Figura 2 – Análise estrutural da hidrotalcita precursora e do seu respectivo óxido misto	8
Figura 3 – Metodologias integradas de síntese de HT via sol-gel por Othman.....	10
Figura 4 – Tipos de distribuição da fase ativa	11
Figura 5 – Difractogramas típicos de hidrotalcita com diferentes razões molares Mg/Al.....	14
Figura 6 – Difractogramas das hidrotalcitas específicas para o referente estudo: (a) precursora via sol-gel e (b) ativada e impregnada com acetato de potássio.....	14
Figura 7 – Curvas esquemáticas de TG/DTG-ATD	15
Figura 8 – Isotermas segundo classificação: (a) BDDT e (b) De Boer	16
Figura 9 – Análise estrutural de HT via SG pelo método BET: (a) Tipos de isotermas com relação à variação da temperatura de calcinação e (b) Distribuição dos tamanhos de poros...	17
Figura 10 – Perfis de TPD-CO ₂ em MgO, Al ₂ O ₃ e HTs calcinadas com diferentes razões Mg/Al.	18
Figura 11 – Esquema ilustrativo do sistema de síntese do precursor	20
Figura 12 – Fluxograma específico com identificação das etapas de preparo via sol-gel e impregnação.....	21
Figura 13 – Sistema reacional para a impregnação incipiente por via úmida do suporte	24
Figura 14 – Esquema de uso do sistema de mini-reatores em batelada: (1) junção das peças, (2) disposição de até seis vias em série e (3) sistema imerso em banho de água pré-aquecida a temperatura reacional estabelecida.....	25
Figura 15 – Difractogramas das amostras precursoras de HT com incorporação de potássio no SG sob influência de: (a) teor de Mg e (b) tempo de envelhecimento	28
Figura 16 – Difractogramas das amostras com tempo de envelhecimento por 72h sob: (a) hidrotalcita com ausência do potássio e boehmita microcristalina (b) hidrotalcitas termoativadas, alumina e periclase.....	29
Figura 17 – Difractogramas de diferentes suportes sob influência da variação % de potássio: (a) hidrotalcitas termoativadas livres de metais e (b) aluminas	30
Figura 18 – Termograma de TG/DTG-ATD para hidrotalcitas precursoras com metais incorporados no sol-gel	30
Figura 19 – Termograma de TG/DTG-ATD para catalisadores HTTa com metal incorporados por sol-gel.....	31

Figura 20 – Termogramas de TG/DTG para catalisadores HTTa com metal incorporados por impregnação.....	32
Figura 21 – Termogramas de TG/DTG de aluminas como suportes de potássio introduzido por impregnação	33
Figura 22 – Isotermas para diferentes amostras por SG: (a) hidrotalcitas termoativadas com potássio sob razão de 3Mg:1Al e óxido de magnésio; (b) hidrotalcitas termoativadas com metais alcalinos sob razão de 2Mg:1Al, todos tratados a 500°C	34
Figura 23 – Isotermas para diferentes % K suportados em: (a) hidrotalcitas termoativadas livres de metais alcalinos e (b) alumina, ambas tratadas a 500°C.....	36
Figura 24 – Espectros de dessorção de CO ₂ a temperatura programada para as amostras obtidas pelo sol-gel.....	37
Figura 25 – Espectros de dessorção de CO ₂ a temperatura programada para amostras impregnadas.....	39
Figura 26 – Efeito de tempo reacional sobre catalisadores obtidos via SG com tempos de envelhecimento de 1 e 3 dias.....	41
Figura 27 – Efeito do tempo reacional sobre catalisadores envelhecidos por 3 dias obtidos via impregnação com diferentes teores de potássio: (a) hidrotalcitas termoativadas e (b) aluminas	41
Figura 28 – Efeito razão molar de EtOH:AcMe sobre catalisadores obtidos via SG com tempos de envelhecimento de 1 e 3 dias.....	42
Figura 29 – Efeito razão molar de EtOH:AcMe sobre catalisadores envelhecidos por 3 dias obtidos via impregnação com diferentes teores de potássio: (a) hidrotalcitas termoativadas e (b) aluminas	43
Figura 30 – Efeito temperatura de reação sobre os diferentes tipos de catalisadores obtidos via SG, com tempos de envelhecimento de 1 e 3 dias.....	43
Figura 31 – Avaliação da estabilidade dos catalisadores mais ativos sob efeito da temperatura reacional.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre as catálises homogênea e heterogênea.....	5
Tabela 2 – Principais catalisadores heterogêneos estudados em pesquisas científicas.	7
Tabela 3 – Classificação dos poros segundo o tamanho do diâmetro	16
Tabela 4 – Reagentes necessários para a síntese e caracterização dos catalisadores	19
Tabela 5 – Resumo das propriedades texturais dos catalisadores obtidos por sol-gel para diferentes materiais com um e três dias de envelhecimento.....	35
Tabela 6 – Resumo das propriedades texturais dos catalisadores obtidos por diferentes métodos e materiais com três dias de envelhecimento	36
Tabela 7 – Resumo dos tipos de forças com relação à temperatura de dessorção dos catalisadores obtidos por método sol-gel com um e três dias de envelhecimento	38
Tabela 8 – Resumo dos tipos de forças com relação à temperatura de dessorção dos catalisadores obtidos por diferentes métodos e materiais com três dias de envelhecimento ...	39
Tabela A.1 – Nomenclatura das amostras preliminares sintetizadas com diferentes metais alcalinos com tempo de envelhecimento de um dia	51
Tabela A.2 – Nomenclatura de todas as amostras do tipo hidrotalcita sintetizadas.....	51

SUMÁRIO

Resumo	I
Abstract	II
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	III
LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABELAS	VI
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. MOTIVAÇÃO.....	1
1.2. OBJETIVOS	1
1.2.1. GERAIS	1
1.2.2. ESPECÍFICOS	1
1.3. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	2
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. PRODUÇÃO DE BIODIESEL	3
2.1.1. TRANSESTERIFICAÇÃO	3
A. ÓLEOS VEGETAIS.....	3
B. MOLÉCULA-MODELO	4
2.2. CATÁLISE: HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA.....	5
2.2.1. PRINCIPAIS CATALISADORES	5
A. HOMOGÊNEOS	6
B. HETEROGÊNEOS	6
2.3. HIDROTALCITAS: FASE PRECURSORA E TERMOATIVADA	7
2.3.1. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO	8
A. SOL-GEL	9
B. IMPREGNAÇÃO	11
2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	13
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1. EXPERIMENTOS PRELIMINARES	20
3.2. NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS	20
3.3. PREPARO DOS CATALISADORES	21
3.3.3. IMPREGNAÇÃO NO SUPORTE	23
3.3.4. ATIVAÇÃO CATALÍTICA	24
3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	24
3.4.1. AVALIAÇÃO DO CATALISADOR.....	24
3.4.2. AVALIAÇÃO DO MONOÉSTER	27
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
4.1. CATALISADORES: AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO	28
4.1.1. CARACTERIZAÇÕES	28
A. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	28
B. TERMOGRAVIMETRIA (TG/DTG-ATD)	30
C. FISSORÇÃO DE N ₂ (BET)	33
D. DESSORÇÃO DE CO ₂ A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-CO ₂)	37
4.2. TESTES CATALÍTICOS.....	40
4.2.1. AVALIAÇÃO POR ENSAIOS CATALÍTICOS.....	40
A. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO.....	40
B. INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR ENTRE REAGENTES.....	42
C. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REAÇÃO	44
4.2.2. REUSO DOS CATALISADORES	44
CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	46
REFERÊNCIAS	47

APÊNDICES	51
A – IDENTIFICAÇÃO DOS CATALISADORES	51
B – ILUSTRAÇÕES DAS ETAPAS DE SÍNTESE DOS CATALISADORES	52
B1. SOL-GEL.....	52
B2. IMPREGNAÇÃO POR VIA ÚMIDA INCIPIENTE	53
C – FLUXOGRAMA-RESUMO DOS CATALISADORES SINTETIZADOS	53

Capítulo 1 - Introdução

Atualmente, um dos grandes gargalos na produção convencional de biodiesel por transesterificação, com o uso de catalisadores homogêneos, está na etapa de separação de fases, na qual pode ocorrer a formação de sabão além dos produtos desejados, que interfere no rendimento da reação. Este trabalho justifica-se pelo desafio de constituir um catalisador heterogêneo com propriedades básicas e menos poluentes, na tentativa de melhorar o processo de transesterificação. Os catalisadores heterogêneos foram testados em reações de transesterificação por moléculas-modelo via rotas metílica e etílica. Os catalisadores foram preparados pelo método sol-gel modificado, com presença e ausência de fonte alcalina (sais de potássio e amônia e hidrotalcita pura, respectivamente). A comparação entre os métodos visou proporcionar aumento de conhecimento referente a eles e verificar sua eficiência na produção de biodiesel.

1.1. Motivação

Obtenção de um catalisador heterogêneo básico que tenha características ideais para a reação de transesterificação via etanolise a ser empregado como ponto de partida para, em futuro próximo, potencializar a produção de biodiesel.

1.2. Objetivos

1.2.1. Gerais

- Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos básicos do tipo hidrotalcita pelo método sol-gel e impregnação por via úmida incipiente,
- Produção de monoéster sob condições ótimas das variáveis interferentes no processo de transesterificação (tempo, temperatura, razão molar do reagente) por etanolise catalisada por hidrotalcitas termoativadas à base de K-Mg(Al)O via sol-gel.

1.2.2. Específicos

- Obtenção do catalisador na forma do precursor e de seu respectivo óxido misto via sol-gel,
- Avaliação dos catalisadores via sol-gel com o suporte obtido pelo o mesmo método e impregnado com diferentes teores de cátion potássio,

- Estudo da influência da composição da matriz óxida nas propriedades catalíticas da transesterificação por rota etílica através de molécula-modelo em condições reacionais amenas.

1.3. Organização da dissertação

No Capítulo 1, apresenta-se uma breve introdução com a justificativa, motivação e os principais objetivos para a realização desta dissertação.

No Capítulo 2, apresenta-se uma revisão bibliográfica do estudo da síntese de biodiesel por transesterificação, bem como o atual cenário no Brasil relativo a pesquisas com biodiesel.

No Capítulo 3 estão expostos todos os procedimentos utilizados neste trabalho para o desenvolvimento dos catalisadores, a metodologia utilizada para identificação e caracterização dos mesmos e dos componentes da reação em mini-reatores batelada.

No Capítulo 4 estão apresentados os resultados obtidos das análises físico-químicas com suas respectivas discussões.

Em seguida, no Capítulo 5, são apresentadas as conclusões finais e no Capítulo 6 estão algumas sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

2.1. Produção de Biodiesel

Em muitos países têm sido usadas comercialmente misturas de biodiesel, sendo estas designadas como B5, B20 ou B100 para representar o volume percentual do componente do biodiesel em diesel de 5, 20 e 100% volume, respectivamente (JANAUN e ELLIS, 2010). Atualmente, no Brasil é permitido o uso legal de até 5% dessa mistura. O produto final deve atender a rigorosos padrões de qualidade antes de ser comercializado (na Europa usa-se o método EN 14214, nos EUA o ASTM D 6751 e no Brasil, usam-se os mesmos associados ao método contido na Resolução 7 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2008). Pesquisas têm demonstrado que, num cenário futuro, a demanda de consumo tende a aumentar; por isso se faz necessário avançar nas pesquisas científicas, atacando os pontos fracos dos elos da cadeia produtiva de biodiesel, a fim de contribuir com o melhoramento da mesma (MENDES, 2008).

Atentando para o desenvolvimento da tecnologia de produção de biodiesel, há dois processos químicos mais difundidos no meio científico: a transesterificação e a esterificação, que podem ser operados de forma contínua ou em batelada, sob ação individual ou conjunta. Na transesterificação, pode-se usar óleo ou gordura, independentemente do nível de acidez. O biodiesel gerado a partir da esterificação apresenta a desvantagem de promover corrosão em veículos através de possíveis resíduos gerados pelos ácidos remanescentes no meio (MEHER *et al.*, 2006).

2.1.1. Transesterificação

É uma reação entre um lipídio e um tipo de álcool, normalmente de cadeia curta, dando origem a monoésteres e glicerol (BRASIL, 2004). Quando se usam óleos ácidos nesse processo, há tanto a produção de biodiesel e glicerina quanto de sabões e ácidos graxos livres, como subprodutos. As etapas do processo de transesterificação típicas para a produção de biodiesel são: preparação de matéria-prima, reação de transesterificação, separação de fases, recuperação e desidratação do álcool, destilação da glicerina e purificação do combustível.

a. Óleos vegetais

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma ampla variedade de tipos de matérias-primas, que vão desde os óleos vegetais puros (comestíveis: soja, girassol, dendê, canola, ou não-comestíveis: mamona, pinhão-manso), gorduras animais, misturas entre óleos (*blends*) e

óleos usados em frituras, ambientalmente poluentes. Este último contém componentes desfavoráveis ao processo, como altos teores de ácidos graxos livres (AGL) e de água que exigem pré-tratamento adequado (BRITO *et. al.*, 2009). Para os óleos vegetais puros, o processo é mais simples, usando-se transesterificação alcalina homogênea com conversão superior a 98%. No entanto, a transesterificação homogênea tem como desvantagem consumir grande quantidade de água no processo de lavagem visando a retirada do sal produzido a partir do processo de neutralização e no tratamento dos resíduos de ácido ou catalisador básico (JANAUN e ELLIS, 2010).

b. Molécula-modelo

No intuito de minimizar as diferentes possibilidades dos efeitos dos variados tipos de óleo, propôs-se usar molécula-modelo para uma avaliação do catalisador básico heterogêneo. Pela reação global de transesterificação de acetato de etila, molécula-modelo simples, identifica-se a possibilidade de uso de diferentes álcoois. Um mecanismo dessa reação, por ação do MgO como catalisador sólido básico, foi proposto por Hattori e colaboradores (DOSSIN *et al.*, 2006 *apud* HATTORI *et al.*, 2000). Na Figura 1 são mostradas as cinco etapas consideradas para o mecanismo proposto.

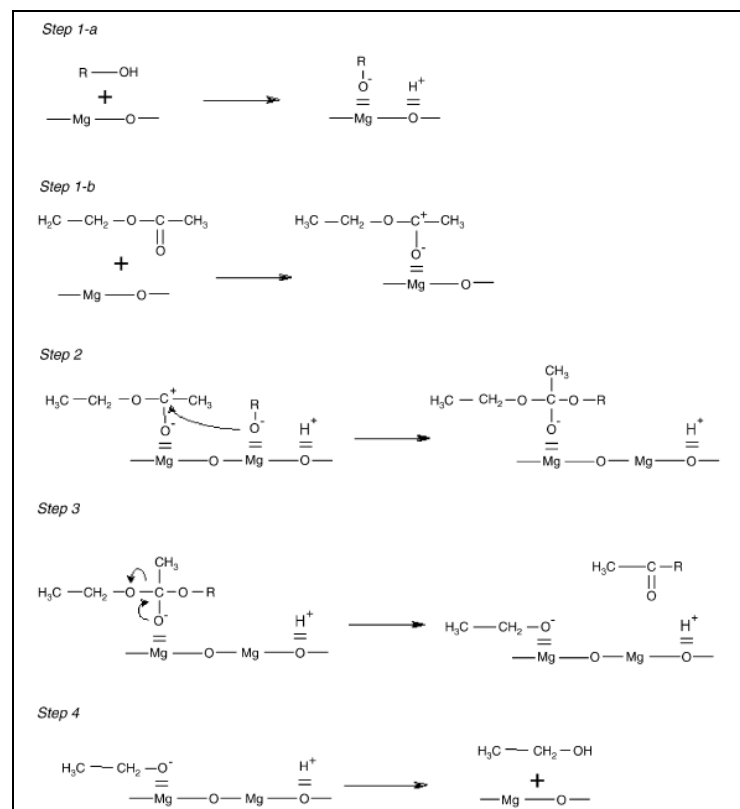


Figura 1 – Mecanismo reacional proposto por Hattori e colaboradores (2000) a partir da reação global:
 $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{ROH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOR} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Fonte: Dossin *et al.*, 2006)

Segundo Dossin e colaboradores (2006), inicialmente, as etapas *1a* e *1b* descrevem a adsorção de álcool e acetato de etila em dois sítios catalíticos livres e vizinhos. As duas espécies adsorvidas sobre a superfície do MgO então reagem para a formação de um composto intermediário (etapa 2), que logo se decompõe em acetato de metila, e o etanol adsorvido (etapa 3), finalmente, se desorve (etapa 4).

2.2. Catálise: Homogênea e Heterogênea

Em geral, processos heterogêneos para a produção de biodiesel têm menor número de operações unitárias comparado aos homogêneos. Possuem etapas mais simples de separação e purificação de produtos, já que não há a etapa de neutralização, normalmente exigida para os homogêneos (HELWANI *et al.*, 2009b; SHUMAKER *et al.*, 2008). Em resumo, constam na Tabela 1 os fatores positivos que diferenciam a catálise heterogênea da homogênea.

Tabela 1 – Comparação entre as catálises homogênea e heterogênea (Fonte: HELWANI *et al.*, 2009b)

Fatores	Catálise	
	Homogênea	Heterogênea
Taxa Reacional	Rápida e alta conversão	Conversão moderada
Pós-tratamento	Catalisador sem recuperação, gera resíduo químico	Pode ser recuperado
Processo (metodologia)	Contínuo (uso limitado)	Contínuo (leito fixo)
Presença de água/AGL	Interferência	Sem interferência
Reutilização (catalisador)	Não	Sim
Custo	Comparável	Potencialmente mais barato*

* Dependendo do tipo de reagentes precursores empregados na síntese do catalisador.

2.2.1. Principais catalisadores

Existem três tipos de catalisadores sólidos mais usuais na produção de biodiesel: básicos, ácidos e enzimas imobilizadas. A conversão de óleo, o rendimento e a seletividade para biodiesel têm sido os parâmetros mais estudados a fim de se avaliar os catalisadores (LIU *et al.*, 2007; DEL REMEDIO HERNÁNDEZ *et al.*, 2010). Alguns exemplos de catalisadores básicos mais utilizados no meio científico são destacados nos itens a seguir:

a. Homogêneos

Os hidróxidos de sódio ou de potássio destacam-se como os catalisadores homogêneos mais utilizados. Comercialmente, tem-se preferido as suas respectivas soluções alcoólicas, que agem como catalisadores homogêneos também, por serem mais ativos no processo. Essas soluções têm alto custo de produção, são substâncias muito higroscópicas comparadas aos hidróxidos e por isso mais difíceis de manusear.

b. Heterogêneos

Os catalisadores sólidos parecem promissores para substituir as soluções de catalisadores homogêneos, porque são menos corrosivos, mais fáceis de manusear e separar, reutilizáveis e geram menor quantidade de resíduos. A utilização de catálise heterogênea nas reações de transesterificação evita a saponificação indesejável, permite a simplificação do processo e permite redução nos custos de processamento, eliminando as etapas adicionais necessárias aos catalisadores líquidos homogêneos (HELWANI *et al.*, 2009a).

Catalisadores básicos sólidos como hidróxidos, óxidos e alcóxidos de metais alcalinos terrosos, p.ex.: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO e $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{O})_2$, funcionam como catalisadores eficazes para a transesterificação de triglicerídeos (JANAUN e ELLIS, 2010; KAWASHIMA; MATSUBARA e HONDA, 2009). No entanto, segundo Dabdoub e Bronzel (2009), o óxido de cálcio quando envenenado pelo ácido graxo livre forma um composto inerte, ou seja, esse catalisador se desativa. O autor também cita como desvantagem desse material sua alta solubilidade em glicerina, provocando a formação de sabão.

A basicidade de óxidos alcalino-terrosos são, na ordem, $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO} > \text{MgO}$. Estes óxidos são muito fortes se comparados aos seus correspondentes em hidróxidos alcalinos (HATTORI *et al.*, 2000).

Na Tabela 2, identificam-se vários pesquisadores que usaram as hidrotalcitas na sua forma ativada e que, dependendo dos reagentes precursores utilizados, atuaram como excelentes catalisadores básicos heterogêneos, em condições reacionais amenas de transesterificação (razão de 6MeOH:1óleo, 4h de tempo reacional e temperatura de 65°C) (HELWALNI *et al.*, 2009b; YAN *et al.*, 2010). A base de cálculo para a obtenção de biodiesel nos estudos descritos na tabela é variada, já que são resultados de diferentes autores.

Tabela 2 – Principais catalisadores heterogêneos estudados em pesquisas científicas.
(Fonte: Helwani *et al.*, 2009b)

Óleo vegetal	Catalisadores	Razão MeOH/Oleo	Tempo reacional, h	Temperatura, °C	Conversão, %
Óleo vegetal misturado	Silica Mesoporosa dopada com MgO	8	5	220	96
Óleo de soja	WO ₃ /ZrO ₂ , Alumina-zircônia e óxido sulfatado	40	20	200–300	90
Óleo de soja	La/Zeolita beta	14,5	4	160	48,9
Óleo de Dendê	Mg–Al–CO ₃ (Hidrotalcita)	30	6	100	86,6
Óleo de canola	CaTiO ₃ , CaMnO ₃ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , CaZrO ₃ ,	6	10	60	90
Óleo de soja	CaO–CeO ₂ MgO.MgAl ₂ O ₄	3	10	65	57
Óleo de girassol	CaO/SBA-14	12	5	160	95
Óleo de soja	MgO, ZnO, Al ₂ O ₃	55	7	70, 100, 130	82
Óleo de soja	Cu e Co	5	3	70	
Óleo de soja	CaO, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃		2	65	99
Pinhão-manso	CaO	9	2,5	70	93
	Cs-heteropoliácido, SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ , SO ₄ ²⁻ /Al ₂ O ₃ , SO ₄ ²⁻ /SiO ₂ , WO ₃ /ZrO ₂	19,4	1	75	70
Óleo de canola	Mg–Al HT	6	4	65	90,5
Óleo de soja	CaO, SrO	12	0,5–3	65	95
Óleo de soja	ETS-10	6	24	120	94,6
Algodão	Mg–Al–CO ₃ HT	6	12	180–210	87

2.3. Hidrotalcitas: fase precursora e termoativada

As hidrotalcitas, HT, são hidroxicarbonatos com estrutura lamelar que apresentam fórmula geral $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n}] \cdot nH_2O$, em que M(II) e M(III) são cátions di e trivalente e A^{n-} é o ânion interlamelar, sendo x a relação M(II)/M(III), assumindo valores de 0,20 a 0,33. Elas são mais conhecidas como hidróxidos duplos lamelares (HDL) ou argilas aniônicas e, também estão sendo denominadas como catalisadores de alto desempenho ou multifuncionais, devido à versatilidade do material (CENTI e PERATHONER, 2008; KANEDA *et al.*, 2006). As hidrotalcitas de alumínio e magnésio com diferentes razões Mg/Al são importantes precursores de catalisadores para reações catalisadas por bases, como por exemplo, condensações aldólicas, de Knoevenagel e de Claisen-Schmidt, adição de Michael, alquilação de fenol por álcoois, e, transesterificações (PÉREZ-RAMÍREZ; ABELLÓ e PERS, 2007).

Na hidrotalcita, parte dos cátions Mg^{2+} é substituída por cátions Al^{3+} , conferindo um excesso de carga positiva, que é compensada pela inclusão de ânions CO_3^{2-} entre as lamelas.

O caráter básico pode ser variado por modificações da razão molar de cátions Mg^{2+}/Al^{3+} . O tratamento térmico destes compostos acima de $450^{\circ}C$ resulta na formação de óxidos mistos com alta área superficial através da condensação das hidroxilas e da decomposição dos ânions de compensação (Figura 2). Após a decomposição térmica, a hidrotalcita transforma-se em um óxido misto com alta área superficial, estabilidade térmica e características básicas (CREPALDI e VALIM, 1998).

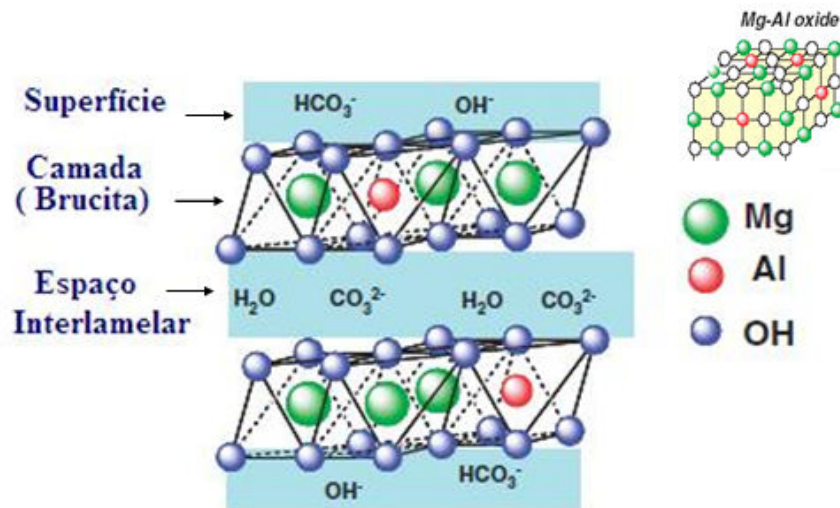


Figura 2 – Análise estrutural da hidrotalcita precursora (esquerda) e do seu respectivo óxido misto (direita acima). (Fonte: Kaneda *et al.*, 2006)

Óxidos derivados de hidrotalcitas têm características de possível reconstrução, durante a reação catalítica, de uma estrutura que se assemelha ao precursor HT; isso é denominado efeito memória e muitas vezes, favorece o desempenho catalítico (CENTI e PERATHONER, 2008). Segundo Zabeti, Daud e Aroua (2009), os óxidos metálicos têm na sua estrutura uma composição de cátions metálicos (ácidos de Lewis) e os ânions oxigenados (base de Brønsted). Em $Mg(Al)O$, a presença desses ânions oxigenados na superfície pode ser responsável pela elevada basicidade (FRAILE *et al.*, 2009; DI SERIO *et al.*, 2006; DI COSIMO *et al.*, 1998).

2.3.1. Métodos de preparação

As hidrotalcitas podem ser preparadas por diferentes métodos, destacando-se: coprecipitação, troca iônica, adição de uréia, sol-gel, dentre outros (HELWANI *et al.*, 2009a). Nesse trabalho propõe-se o uso do método sol-gel, visando-se obter catalisadores com elevados níveis de dispersão dos sítios ativos.

a. Sol-Gel

É uma técnica bastante prática de ser aplicada, no entanto com fundamentos teóricos muito complexos para seu entendimento intrínseco. A complexidade na obtenção, por exemplo, do estado de óxido multicomponente está na harmonia entre as diferentes propriedades físico-químicas dos elementos envolvidos na síntese do catalisador.

Existem várias técnicas muito diferentes entre si em que se considera, a partir de soluções, a formação de géis ou sólidos, como substâncias que mantêm todos os elementos ativos contidos nas soluções de partida e, a partir do qual, o solvente e a reação dos subprodutos são eliminados por evaporação ou sublimação. Estes géis são, posteriormente, decompostos ou transformados em óxidos, normalmente (HABER; BLOCK, e DELMON, 1995).

Na reação química pelo processo sol-gel, há a formação de um polímero tridimensional por hidrólise de um alcóxido e, em geral, através de polimerização (de um ânion). Os alcóxidos, usados em sol-gel, são considerados reagentes caros e difíceis de serem manuseados, mas a partir deles se obtém um material de elevada pureza, constituindo um beneficiamento com retorno imediato no processo.

É possível, em princípio, fazer uso de alcóxido de qualquer elemento e compor uma determinada mistura, podendo ser binário ou de multicomponentes (AIROLDI, 2004). Os grupos de alcoxi maiores ou mais complexos, possivelmente, interferem na taxa de condensação e causam um maior tempo de gelificação. Na composição de hidrotalcitas, a partir do método sol-gel, a adição de carbonatos parece influenciar diretamente na secagem do material, facilitando a rápida perda de massa na etapa de sinerese. Esta se refere ao momento de formação de ligação ou atração entre partículas, induzindo à contração da rede e expulsão do líquido dos poros (OTHMAN e KIM, 2008; BRINKER e SCHERER, 1990).

As variáveis interferentes no método são diversificadas, destacando-se principalmente: variação de pH, temperatura de reação e de envelhecimento, tempo de reação e de envelhecimento, concentração de reagentes, relação água/metal precursor, fase transição de Sol para Gel, secagem, entre outros.

Em estudos de Othman e colaboradores (2006 e 2008) foram avaliados a variação de pH e o tempo de envelhecimento. No primeiro caso, os autores avaliaram o efeito térmico em dois métodos distintos, co-precipitação e sol-gel, no preparo de hidrotalcita. No trabalho proposto em 2008, os autores descreveram o processo de obtenção de hidrotalcita e

perovskita, detalhando um possível mecanismo de reação durante a síntese dos mesmos. Ambos os artigos enfatizam a alta capacidade de adsorção e a elevada área superficial dos materiais do tipo hidrotalcita preparados pelo método sol-gel.

Na Figura 3 segue a proposta de metodologia integrada entre os trabalhos supracitados do referido autor. As descrições dos métodos são:

MÉTODO OTHMAN ET AL. 2006

Inicialmente, misturam-se o butóxido de alumínio secundário (alcóxido) e etanol, após são adicionados ao reator e agitados com água deionizada, a 90 ° C por 1 h. A razão molar usada entre alcóxido e água ($\text{Al}^{3+} : \text{H}_2\text{O}$) foi de 1:100. A solução com hidrotalcita 2% em peso da massa total da fase Sol foi misturada vigorosamente. Essa solução foi obtida pelo método de co-precipitação, método que o autor descreve nesse mesmo trabalho. A solução foi agitada a 90°C por 30 min. Ácido clorídrico, na proporção molar ácido para alcóxido de 0,07:1, foi adicionado e a solução foi agitada por cerca de 30 min. A mistura foi posteriormente aquecida a 90°C por cerca de 16 h sob refluxo, para formar o sol. Este foi seco durante uma noite para formar a massa seca. Esta foi calcinada num forno à temperatura de 400, 600 e 800 ° C por 15 h (OTHMAN, RASID e FERNANDO, 2006).

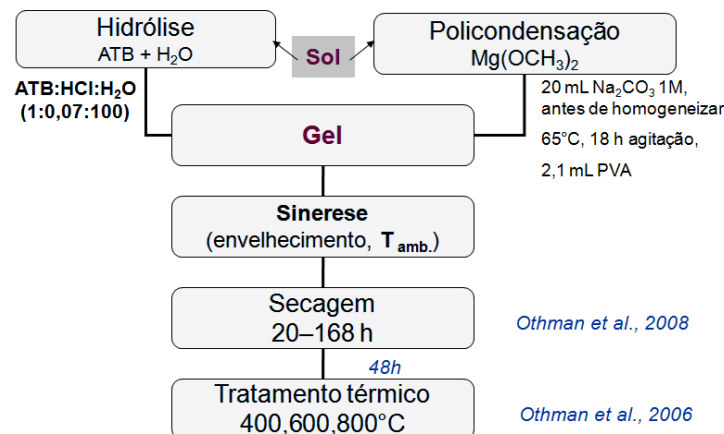


Figura 3 – Metodologias integradas de síntese de HT via sol-gel por Othman.

MÉTODO OTHMAN ET AL. 2008

O desenvolvimento de um composto intercalado pelo método sol-gel requer que o metais dos respectivos precursores sejam hidrolisados em ordem consecutiva. A hidrólise começou com a adição de 12,8 mL de alumínio tri-sec-butóxido, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ em água

altamente purificada usando a relação molar de alcóxido, HCl e água de 1:0,07:100. Ácido foi utilizado para peptizar a solução. Isto foi seguido pela adição de uma quantidade equivalente de metóxido de magnésio, $Mg(OCH_3)_2$ e 20 ml de solução 1 M de carbonato de sódio anidro, Na_2CO_3 , para a solução boehmita e agitado até que uma solução homogênea foi obtida. Um volume de 2,1 mL de solução de PVA foi adicionado para evitar rupturas, rachaduras ou delaminações, promovendo a formação de uma película fina. A fase sol peptizada foi resfriada para permitir hidroxilação, alcoxilação ou condensação continuada. Uma pequena quantidade da mistura de sol resultante foi colocada em uma placa Petri de polipropileno, seca sob condição ambiente e úmida por 48 h para obter um gel seco endurecido por secagem contínua (OTHMAN e KIM, 2008).

O teor de água influencia diretamente no tamanho médio das partículas obtidas. Este é diminuído ao se aumentar a concentração inicial de água e, quanto menores os cristalitos, maior será o número de defeitos, facilitando a transição estrutural (AIROLDI, 2004).

b. Impregnação

É uma técnica industrialmente atrativa por razões práticas e econômicas. Ela permite o uso de catalisadores pré-moldados ou estruturados. Existem diferentes tipos de impregnação que podem ser efetuados por via úmida ou via seca (ANDERSON e GARCIA, 2005).

Na Figura 4 são mostrados os quatro principais tipos possíveis de distribuição da fase ativa por impregnação em suportes pré-moldados de formato esféricos. As regiões hachuradas com pontos representam as áreas impregnadas com a fase ativa. O uso de sais menos cristalinos levam a uma distribuição homogênea da fase ativa. A obtenção de um desses diferentes tipos de distribuição é definida de acordo com o tipo de reação em que o catalisador será empregado ou a forma de secagem à qual este é submetido.

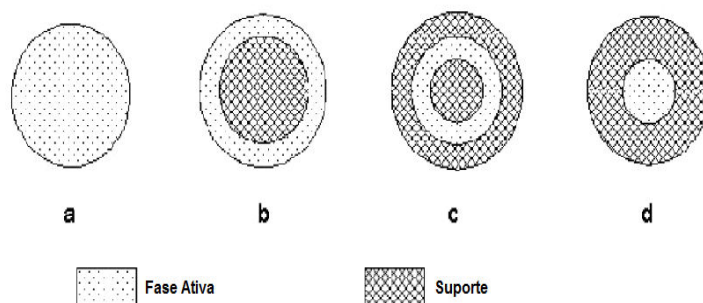


Figura 4 – Tipos de distribuição da fase ativa: (a) uniforme, (b) casca-ovo, (c) ovo branco, e (d) gema de ovo. (Fonte: Anderson e Garcia, 2005)

Na etapa de secagem de materiais impregnados, a solução nos poros fica supersaturada, levando à precipitação. Em geral, os maiores poros são os primeiros a se

esvaziar, então a solução impregnante se acumula nos poros menores. Com isso, gera-se uma perda de dispersão no material. Este é um indicativo de que a secagem, principalmente no método de impregnação, é uma etapa crítica e fator determinante da qualidade do catalisador (ANDERSON e GARCIA, 2005). Para altas áreas superficiais associadas a um grande número de núcleos ativos, uma alta dispersão pode ser realizada.

Segundo Niemantsverdriet (2000), no método de impregnação por via úmida incipiente, os promotores alcalinos podem atuar em superfícies metálicas como promotor estrutural (estabilizam ou previnem a sinterização) ou promotor químico (interação direta com as espécies reagentes).

MÉTODO BOZ ET AL. 2009

Na metodologia proposta por Boz e colaboradores (2009), adotaram-se diferentes concentrações de solução aquosa de KF (15, 25, 35, 45, 55 e 65 m/m %) para impregnar por via úmida incipiente uma alumina comercial.

Durante a etapa de impregnação, 3,25g de alumina contida em um frasco de 250 mL foi levada a um banho ultrasônico. Vácuo foi aplicado ao frasco por algum tempo, com o intuito de limpar os poros do material. A solução de KF foi gotejada sobre a alumina usando uma bomba peristáltica e o material impregnado foi seco a 393 K por 16h. Em seguida, foi calcinado a 773K por 3h. Ao final, testou-se o catalisador pela transesterificação de óleo de canola com metanol sob as seguintes condições de processo: 60°C, 8h, razão molar metanol:óleo=15:1, quantidade de catalisador= 3% m/m. O melhor desempenho, nesse caso, foi apresentado pelo catalisador impregnado com 35% de KF.

Em outro trabalho, de autoria de Del Remedio Hernández e colaboradores (2010), foi empregado o mesmo método de impregnação em atmosfera de nitrogênio, com agitação a 700 rpm por 24h usando solução impregnante de acetato de sódio com 1-10% de cátion sódio sobre óxido misto Mg-Al oriundo de hidrotalcita comercial. O material resultante foi seco a 120°C até que a massa mantivesse constante. Após isso, ele foi calcinado a 500°C por 2,5h. As hidrotalcitas calcinadas contendo 5% de sódio resultaram em maior rendimento a ésteres metílicos (88%) a partir das seguintes condições de processo: 15:1 metanol:óleo de girassol, 7 % m/m óleo:catalisador, 8 h, 740 rpm.

Segundo Wang e colaboradores (2005), a impregnação de sais alcalinos em suportes porosos é uma excelente maneira de criar sítios fortes básicos ou materiais superbásicos. Estes

autores realizaram estudos sobre hidrotalcitas modificadas com KNO_3 pelo método de impregnação por via úmida, que levou à obtenção de sítios básicos fortes.

Segundo Verziu e colaboradores (2009), outros materiais submetidos a impregnação, tal como alumina mesoporosa impregnada com KF, também atuam muito bem na reação de transesterificação, alcançando conversões de 20, 35, 40, 55% quando submetidas às impregnações respectivas de 10, 15, 20 e 30% de KF em temperatura reacional de 75°C por 2h sob razão álcool:óleo= 4:1.

2.4. Técnicas de caracterização

Nos itens a seguir são apresentadas as descrições de cada técnica empregada, com seus respectivos resultados mais significativos aplicados a esse estudo, que servirão de material comparativo com os resultados discutidos no Capítulo 4.

a. Ensaio catalítico

A reação de transesterificação (Reação 1) a partir do uso de acetato de etila como molécula-modelo, com diferentes alcoóis, foi avaliada por Hattori e colaboradores (2000). As condições de processo analisadas foram: 5mmol de acetato de etila com 5mmol de álcool a 0°C por 30 min. Para a transesterificação de acetato de etila com metanol, os catalisadores MgO, CaO, SrO, BaO, KF/alumina, KOH/alumina, La_2O_3 , $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ mostraram atividades catalíticas elevadas, suas conversões aproximaram-se de 25, 12, 33, 39, 48, 46, 44, 44, 45%, respectivamente. Alterando-se a fonte de álcool para 2-propanol, os catalisadores MgO, CaO, SrO, BaO, KF/alumina e KOH/alumina exibiram atividades altas (conversões com valores próximos a 15, 28, 45, 44, 28, 17%, respectivamente). Para as mesmas condições com o álcool alterado em 2-metil-2-propanol as atividades foram menores do que aquelas mostradas com metanol para os catalisadores de óxidos alcalino-terrosos, KF/alumina, e KOH/alumina; os demais catalisadores estudados pelos autores não mostraram atividade. Segundo este trabalho, o 2-propanol reage com acetato de etila mais rapidamente que o metanol sobre catalisadores sólidos de base forte e o metanol reage relativamente mais rápido sobre catalisadores sólidos de base fraca (HATTORI *et al.*, 2000).

b. Difratometria de Raios X (DRX)

A difração de radiação na faixa de raios-x, incidente em amostras, somente ocorre quando condições geométricas são satisfeitas. A partir disso, se identifica a fase do material.

Essas condições estão bem definidas pela equação de Laue ou na lei de Bragg. Na Figura 5, são mostrados os difratogramas que, normalmente, são obtidos com as formas precursora e ativada de hidrotalcitas. Suas estruturas são, em geral, determinadas por difratometria de Raios X pelo método pó, sob faixa de varredura de 5° a 80° (2θ).

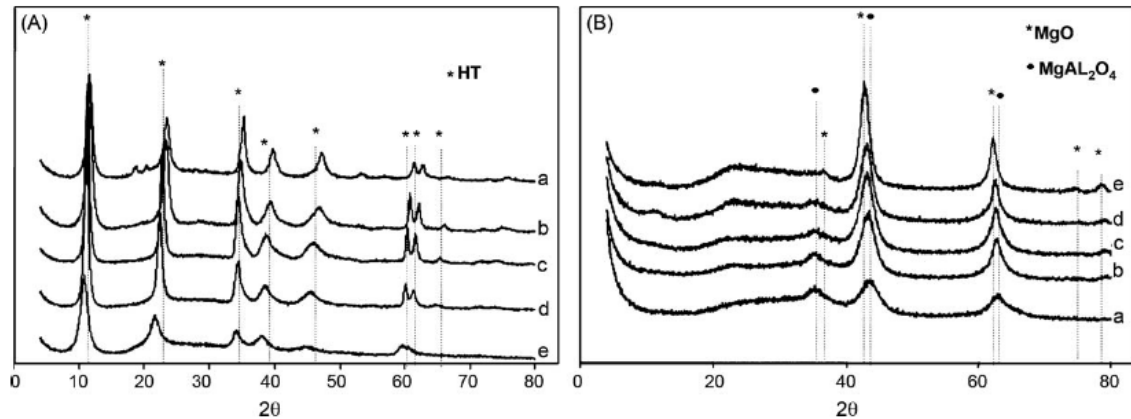


Figura 5 – Difratogramas típicos de hidrotalcita com diferentes razões molares Mg/Al: (A) precursora e (B) ativada por tratamento térmico a 450°C . (Fonte: Fraile *et al.*, 2009).

A estrutura da Figura 6a, sob o efeito do tempo de envelhecimento, tende a apresentar difratograma típico das HTs, sendo este perfil, após ativação térmica, também similar ao óxido misto Mg-Al. Na Figura 6b foi constatado que o difratograma de uma amostra impregnada não é alterado após calcinação da mesma ao ser comparada a sua estrutura precursora calcinada.

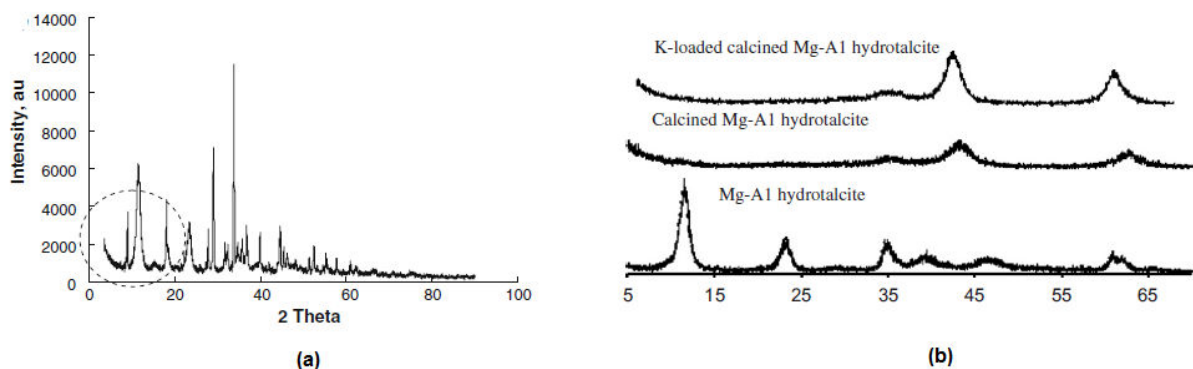


Figura 6 – Difratogramas das hidrotalcitas específicas para o referente estudo: (a) precursora via sol-gel e (b) ativada e impregnada com acetato de potássio. (Fontes: Othman, 2008 e Trakarnpruk, 2008).

c. Termogravimetria (TG/DTG-ATD)

Esta análise efetua a variação de massa de uma substância em função de uma programação de temperatura, cuja variação normalmente é linear com o tempo.

Quando se obtém um platô horizontal na curva de TG, observa-se um ponto de mínimo ($dm/dt > 0$) na curva de DTG correspondente ao ponto de inflexão na curva de TG,

no qual há a perda (ou ganho) de massa mais rápida (Figura 7). A curva resultante fornece informações, tais como: estabilidade térmica, composição da amostra inicial, possíveis intermediários formados no decorrer do experimento (KAUFMANN, 2003).

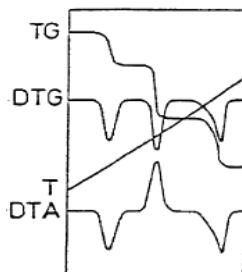


Figura 7 – Curvas esquemáticas de TG/DTG-ATD (Fonte: Kaufmann, 2003)

A TG pode ser simultânea à análise térmica diferencial (ATD). A ATD consiste na diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência, normalmente alumina. Essa variação é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

A ATD é mais sensível para pequenas quantidades de amostras, com isso, quando se observam vários estágios de desidratação neta análise, percebe-se apenas um na curva de TG (KAUFMANN, 2003).

O principal uso da ATD é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível (WENDHAUSEN, RODRIGUES e MARCHETTO, 2006)

d. Fisissorção de N₂ (BET)

O método BET (Brunauer-Emmet-Teller) determina o volume de gás adsorvido (V_m) em função da pressão relativa (p/p_0), a partir das isotermas de adsorção. Pela a forma da isoterma, pode-se determinar o tipo e o tamanho de poros na amostra e obtém-se a área superficial através do cálculo do volume de gás adsorvido em uma monocamada (CRUZ E TAPANES, 2010).

A classificação das isotermas é dada pelos tipos descritos abaixo e mostrados na Figura 8:

- I. Características de sólidos com microporosidade
- II. Típicas de sólidos não porosos ou macroporos

III e V Sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido

D. Materiais com mesoporos, que formam histereses (geometria dos poros)

H1. Materiais com poros regulares, de formato cilíndrico ou poliédrico com as extremidades abertas.

H2. Poros cilíndricos e abertos e fechados com estrangulações, morfologia tipo garrafa.

H3. Poros com formato de cunha, cones ou placas paralelas.

H4. A morfologia dos poros não é definida r_p (raio de poro) $< 1,3$ nm.

VI. Adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme.

No ciclo das histereses ocorre a adsorção quando há a condensação de líquido nos poros e na dessorção ocorre a evaporação de líquido destes poros. Na Tabela 2, consta a classificação dos poros segundo o diâmetro dos mesmos.

Tabela 3 – Classificação dos poros segundo o tamanho do diâmetro

Classificação	Diâmetro de poro (nm)
Microporoso	$\phi < 2$
Mesoporoso	$2 < \phi < 50$
Macroporoso	$\phi > 50$

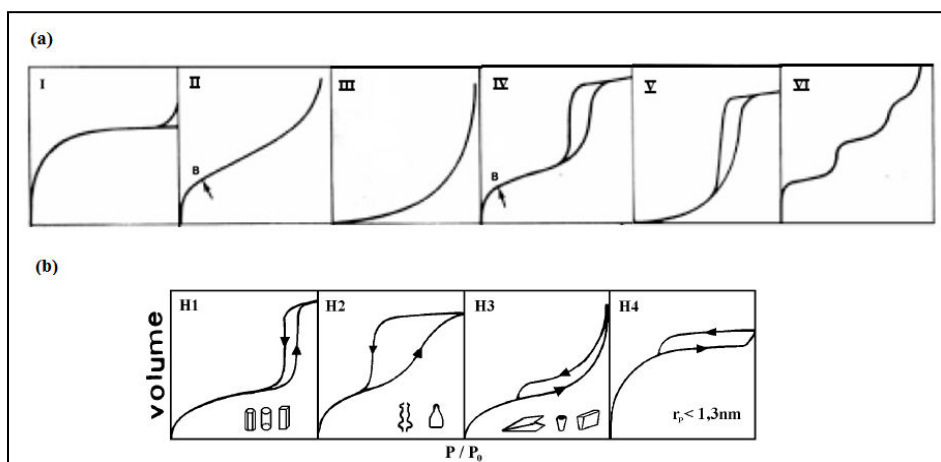


Figura 8 – Isothermas segundo: (a) Classificação BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller), tipos I – VI; (b) Classificação de De Boer para análise das diferentes histereses de isoterma do tipo IV (Fonte: Cruz e Tapanes, 2010)

Para efeito de comparação com os resultados obtidos com amostras preparadas pelo método sol-gel, apresenta-se a Figura 9. No item *a* estão os resultados do método sol-gel obtidos por Othman (2006). As isotermas de hidrotalcitas calcinadas em diferentes temperaturas (400, 600 e 800°C) podem ser classificadas como do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos. Os poros destes, quando calcinados a 400 e 600°C são cilíndricos; já para a amostra tratada a 800°C os poros são do tipo tinteiro, segundo BDDT. Os diâmetros médios dos poros estão na faixa de 4 - 7 nm. Segundo a distribuição de poros (Figura 9b), verifica-se que há um aumento deste à medida que se aumenta a temperatura de calcinação.

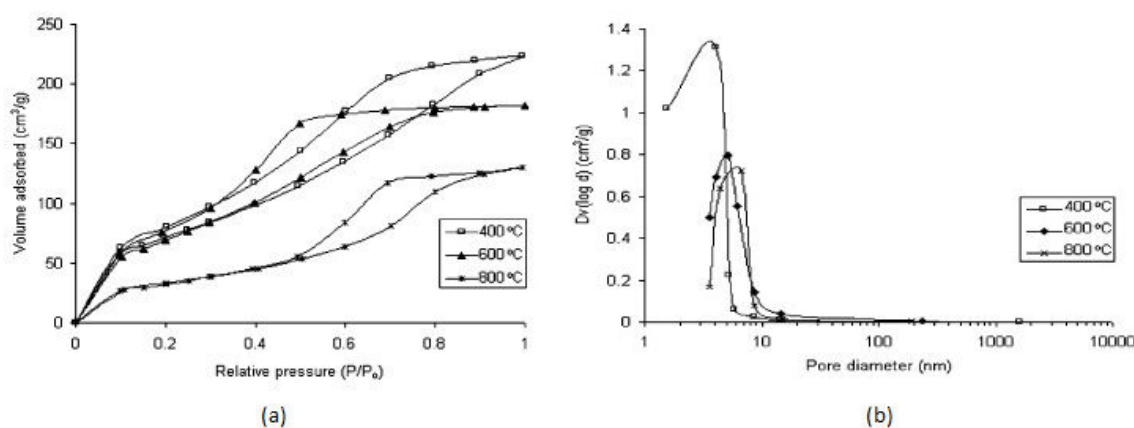


Figura 9 – Análise estrutural de HT via SG pelo método BET: (a) Tipos de isotermas com relação à variação da temperatura de calcinação e (b) Distribuição dos tamanhos de poros. (Fonte: Othman, 2006).

e. Dessorção de CO₂ a Temperatura Programada (TPD-CO₂)

Essa técnica é interpretada de forma qualitativa; tem extrema importância para a avaliação dos catalisadores no que se refere aos diferentes níveis de intensidade de basicidade de acordo com a variação da temperatura de dessorção.

As forças básicas podem ser estimadas pela temperatura de descarbonatação e observa-se que essa temperatura é afetada pela presença de Cl⁻ na superfície, ainda que sejam traços (SHELDON e BEKKUM, 2001).

Ao se adicionar cátions de sódio ou potássio no óxido misto obtido da hidrotalcita, percebe-se um aumento da atividade catalítica devido ao aumento da força (ou densidade) de sítios básicos. Em alguns casos, compostos oligoméricos pesados são facilmente formados, resultando na desativação rápida do catalisador, bloqueando a sítios ativos básicos. Assim, pode-se concluir que a densidade e a força ácido/básica locais sobre a superfície do catalisador têm uma influência direta na estabilidade dos catalisadores (MA *et al.*, 2009).

Para baixas razões Mg/Al, o preparo do sol-gel fornece compostos em que as propriedades básicas são típicas de um óxido misto "real" em vez de uma simples mistura de óxidos, isto é, com o desenvolvimento de propriedades específicas (BOLOGNINI et al., 2003).

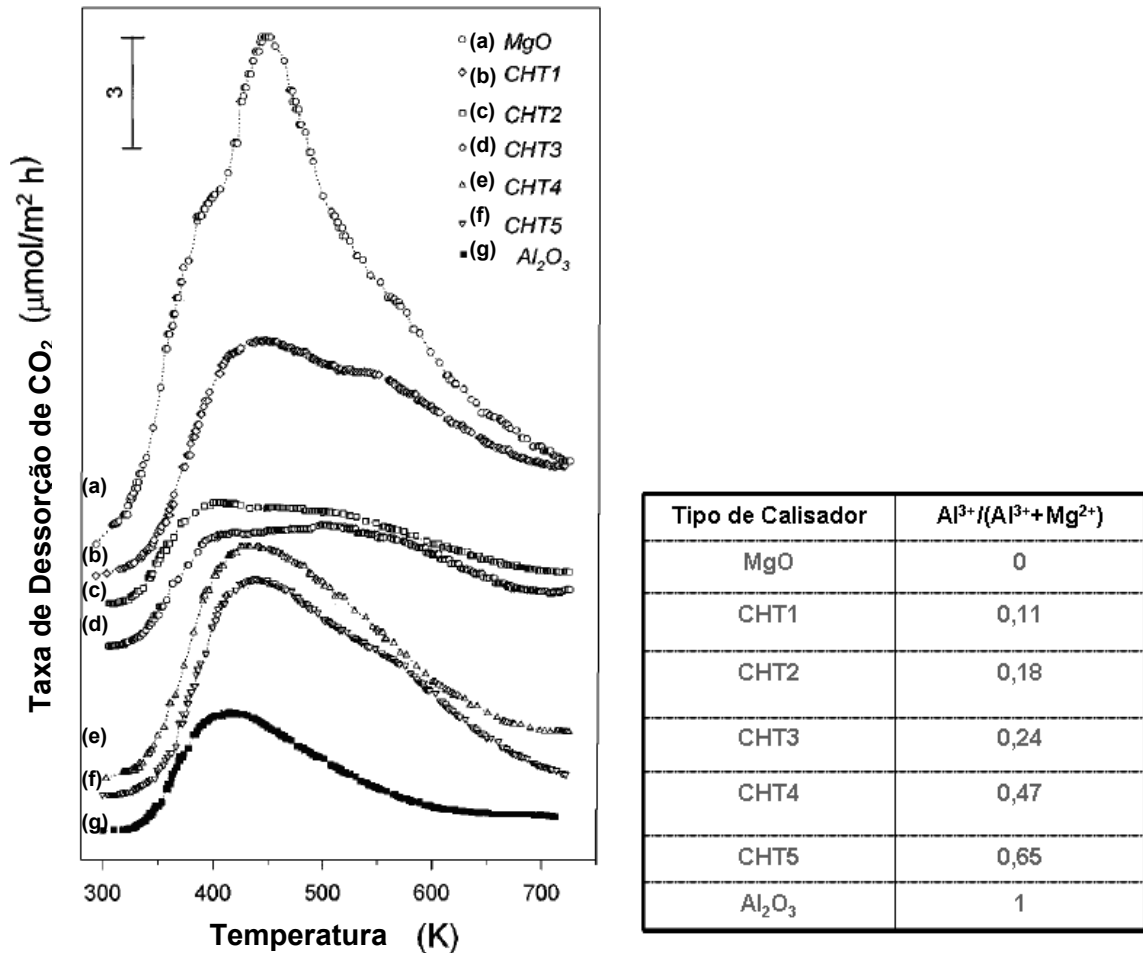


Figura 10 – Perfis de TPD- CO_2 em MgO, Al_2O_3 e HTs calcinadas com diferentes razões Mg/Al. (Fonte: Adaptada Di Cosimo *et al.*, 1998).

Na Figura 10 pode-se delimitar três regiões distintas quanto às faixas de temperaturas (ambiente – 425K, 425 – 550K e $T > 550K$) e associá-las às intensidades das forças relativas aos sítios básicos existentes. A pesquisadora Di Cosimo e colaboradores (1998) observaram que o óxido de magnésio apresenta intensas e grandes quantidades de sítios básicos na região de média, para altas temperaturas dessortivas (443 e 543K), enquanto que nas hidrotalcitas calcinadas preparadas por co-precipitação verificou-se que com o aumento do teor de Al aumentavam-se as forças fracas e médias da estrutura. A evolução da molécula-sonda utilizada, CO_2 , pode ser vista em função da temperatura da amostra para diferentes catalisadores do tipo hidrotalcita, MgO e Al_2O_3 .

Capítulo 3 - Materiais e métodos

Nesse capítulo serão detalhados os procedimentos e materiais utilizados no preparo dos métodos propostos, sol-gel e impregnação, para a síntese do catalisador. Os materiais necessários para os procedimentos experimentais estão dispostos na Tabela 4. Todas as soluções utilizadas foram preparadas segundo as metodologias descritas por Assumpção e Morita (1972).

Tabela 4 – Reagentes necessários para a síntese e caracterização dos catalisadores

Reagente	Marca	Característica/Função
Carbonato de Amônia	Mallinckrodt	Sólido branco de odor irritante, preparo de solução aquosa de 1M usado diretamente no sol-gel como agente desidratante
Carbonato de Potássio	Aldrich	Sólido branco higroscópico para preparo de solução aquosa de 1M usado diretamente no sol-gel como agente desidratante
Carbonato de Sódio	Dinamica	Sólido branco higroscópico para preparo de solução aquosa de 1M usado diretamente no sol-gel como agente desidratante
Acetato de potássio	Fluka	Sólido branco muito higroscópico para preparo de solução etanólica de 1M para impregnação
Tri-sec-butóxido de alumínio	Aldrich	Líquido muito viscoso; hidrolisa facilmente ao ar, odor bastante irritante, alcóxido usado via sol-gel
Metóxido de magnésio	Aldrich	Líquido volátil, muito tóxico, alcóxido usado via sol-gel
Acetato de metila	Vetec	Líquido volátil, tóxico, molécula-modelo para a transesterificação
Acetato de etila	FMaia	Líquido volátil, molécula-modelo para padrão do produto da transesterificação
Metanol	Merck	Líquido volátil, tóxico, álcool padrão do produto da transesterificação
Etanol	J.T.Baker	Líquido volátil, álcool para a transesterificação. Solvente das soluções.
Ácido Clorídrico, 37%	Vetec	Líquido volátil, tóxico, agente peptizante via sol-gel
Ar sintético	Linde	Gás inodoro, atóxico e inflamável para TG, CG (FID)
Dióxido de carbono	Linde	Gás inodoro, tóxico, molécula-sonda para TPD
Hélio	Linde	Gás inodoro, atóxico, gás de arraste (CG) e de pré-tratamento (TPD)
Hidrogênio	Linde	Gás inodoro, inflamável usado no FID (CG)

3.1. Experimentos preliminares

Na obtenção dos catalisadores via sol-gel utilizou-se o sistema apresentado na Figura 11, seguindo as etapas de preparo descritas na síntese de catalisador desse trabalho, item 3.3.2. O método sol-gel foi inicialmente aplicado segundo a metodologia mencionada no item 2.3.1a, de Othman (2006 e 2008), o qual usa Na_2CO_3 , e em uma segunda etapa, alterou-se a fonte do ânion carbonato para sal de potássio, visando minimizar a presença de sódio no meio reacional (fator que possibilita a formação de sabão na produção de biodiesel).

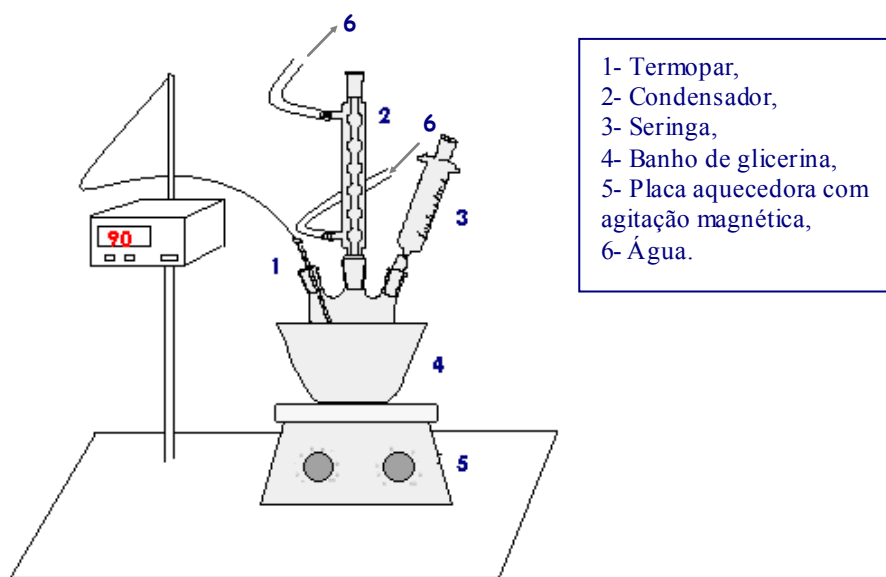


Figura 11 – Esquema ilustrativo do sistema de síntese do precursor

Estudou-se o efeito da substituição de Mg^{2+} por Al^{3+} , visando modificar as propriedades físico-químicas do catalisador. Foram utilizadas razões molares magnésio:alumínio de 2:1 e 3:1, mantendo a razão $\text{Al}^{3+}/(\text{Al}^{3+}+\text{Mg}^{2+})$ igual a 0,33 e 0,25, respectivamente.

3.2. Nomenclatura das amostras

Na Tabela A.1 do Apêndice apresenta-se a nomenclatura adotada para a identificação das amostras obtidas pelo estudo preliminar e na Tabela A.2 do Apêndice, constam as denominações dadas às amostras específicas obtidas para a composição desse trabalho, com suas respectivas descrições.

Em resumo, as estruturas precursoras com variação na fonte de carbonato são representadas por 2XHTx-d , onde $\text{X} = \text{Na}^+$ ou K^+ , indicando o tipo de sal metálico presente na síntese. Uma vez determinados os valores dos parâmetros apropriados para a obtenção da

hidrotalcita pura com auxílio dos resultados de DRX (item 4.1.1.a), fixaram-se os valores de $t_{env.}$ e teor de magnésio, em 3 dias e 3, respectivamente. As denominações das amostras ativadas termicamente, utilizadas neste trabalho, foram assim estabelecidas:

- método SG, os materiais foram codificados por 2KHTTax-d, em que 2 representa a porcentagem mássica de carbonato de potássio, x representa o teor molar nominal de magnésio presente na estrutura e d é o tempo em dias de envelhecimento da amostra durante a síntese. Seu preparo está descrito no item 3.3.2b.
- método impregnação, amostras obtidas pelo método de impregnação foram identificadas como n KHTTa-NH₄, em que n representa a porcentagem mássica de potássio suportado em hidrotalcita termoativada livre de metal alcalino através da adição de diferentes concentrações de acetato de potássio.

3.3. Preparo dos Catalisadores

Na Figura 12, apresenta-se o fluxograma que identifica cada etapa de síntese dos catalisadores propostos. Para maiores detalhes, de forma ilustrativa, estão esquematizadas as etapas de síntese nos Apêndices, item B.1 (método sol-gel) e item B.2 (método de impregnação).

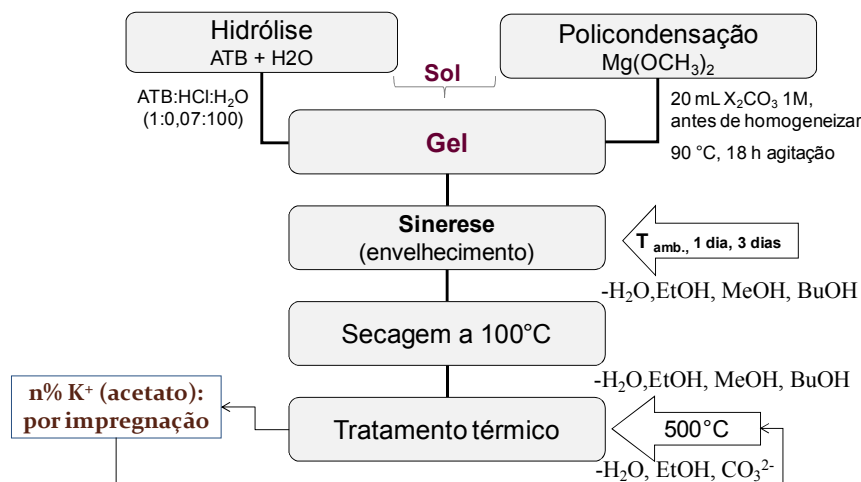


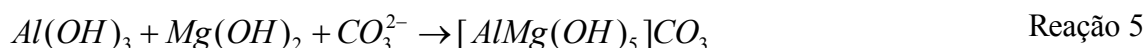
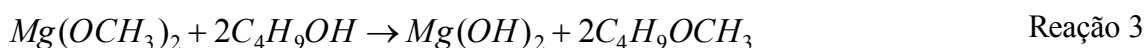
Figura 12 – Fluxograma específico com identificação das etapas de preparo via sol-gel e impregnação

A hidrotalcita sem fonte de carbonato foi preparada nas mesmas condições de síntese das demais para atuar como um “branco”, visando estudar a influência da basicidade na ausência do íon metálico na composição final do precursor. Uma amostra de boehmita foi

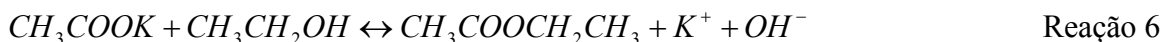
preparada a fim de servir de amostra de referência para detectar se houve a separação de fases após a síntese dos materiais mencionados.

3.3.1. Reações de síntese

As Reações 1 a 5 descrevem todo processo da síntese sol-gel desenvolvida por Othman e Kim (2008). Na Reação 4, o carbonato de sódio foi substituído por carbonato de potássio para avaliar a influência desse tipo de metal alcalino e usou-se o carbonato de amônio para efeito de comparação, material este livre de metal.



Considerando-se uma total deposição de potássio na superfície dos suportes isentos de metais incorporados no processo SG, espera-se obter o produto da Reação 6, como o subproduto da etapa de impregnação (material destilado do rotaevaporador).



3.3.2. Síntese dos precursores

Nesse trabalho, optou-se pelo uso de alcóxidos, já que na catálise homogênea os mesmos são empregados (p.ex.: metóxidos de sódio) com bons resultados na conversão de triglicerídeos em ésteres (m)etílicos. Foram utilizados os seguintes reagentes: alcóxidos de magnésio e de alumínio, etanol, água deionizada, ácido clorídrico e carbonatos de potássio e amônio. O preparo dos materiais pelo método SG consistiu das seguintes etapas:

- Formação da boehmita: Adicionou-se 0,05 mol de tri-sec-butóxido de alumínio $[Al(OC_4H_9)_3]$ e 0,5 mol de etanol $[CH_3CH_2OH]$ em água deionizada usando a relação molar alcóxido:HCl:água igual a 1:0,07:100. O ácido foi utilizado para peptizar a solução;
- Formação da hidrotalcita: Adicionou-se a quantidade equivalente de metóxido de magnésio $[Mg(OCH_3)_2]$ e 20 mL de solução 1M de carbonato de sódio anidro, potássio

ou amônia [X_2CO_3] na solução contendo a boehmita e agitou-se por 18h até que uma solução homogênea fosse obtida.

Para a finalização da hidroxilação, alcoxilação ou condensações, envelheceu-se a fase sol resultante em temperatura ambiente e meio úmido, por 24 e 72 horas, até que se formasse um gel endurecido (BRINKER e SCHERER, 1990). Após, deixou-se em estufa por 2h a 100°C , para completar a secagem.

As amostras de MgO e Al_2O_3 foram preparadas pelo mesmo método da HT, para servirem de referência para detectar se houve a separação de fases após a síntese das amostras.

a. Livre de metal alcalino

Para a obtenção desses materiais foi adicionado carbonato de amônio, $(NH_4)_2CO_3$, na etapa de formação da hidrotalcita no item anterior.

b. Presença de metal alcalino

Para a obtenção desses materiais, usou-se o carbonato de sódio ou potássio, $(Na/K)_2CO_3$, na etapa de formação da hidrotalcita, para efeito de comparação com a outra descrita no item 3.3.2.

Optou-se pelo o uso de potássio, como metal incorporado aos óxidos mistos, devido à basicidade observada em óxidos metálicos que o contêm, pois o aumento do raio do cátion monovalente indica que sítios básicos mais fortes são formados, se comparado às zeólitas (SHELDON e BEKKUM, 2001).

3.3.3. Impregnação no suporte

Diferentes concentrações de solução $KC_2H_3O_2$ foram preparadas a partir de uma solução-estoque de $KC_2H_3O_2$ 1M para a deposição de 2, 5 e 10% m/m de potássio sobre a superfície da HTTa- NH_4 , com base na absorção de etanol em hidrotalcita termoativada.

Durante a etapa de impregnação (Figura 13), 2 g de HTTa- NH_4 contidos em um balão de 250 mL foram colocados em rotaevaporador, sob vácuo pelos primeiros 10 minutos, a fim de limpar os poros e gotejou-se a solução de $KC_2H_3O_2$. Em seguida, após condensação de todo destilado, o material impregnado preparado foi seco a 100°C por 14 h. (BOZ *et al.*, 2009,

adaptação). Após a secagem, fez-se o tratamento térmico em mufla sobre mesmas condições descritas no item 3.3.4.

Para efeito de comparação, utilizou-se a HTTa-NH₄ com a ausência de potássio como um “branco”. Para avaliar o efeito promotor do potássio, a alumina também foi preparada sob o método SG e impregnada sob as mesmas condições do material HTTa-NH₄.

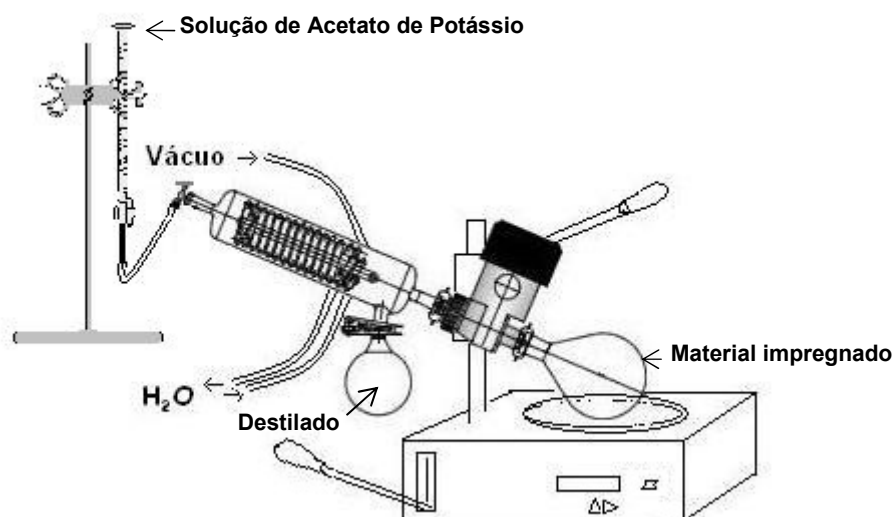


Figura 13 – Sistema reacional para a impregnação incipiente por via úmida do suporte

3.3.4. Ativação catalítica

Os precursores foram tratados termicamente em mufla a 500 °C com taxa de 10°C.min⁻¹, por 4 horas. Esta temperatura foi escolhida baseada nos resultados da análise termogravimétrica (TG/DTG). Após tratadas termicamente, as amostras foram denominadas hidrotalcitas termoativadas (HTTa), seguindo o critério de nomenclatura explicado no item 3.2.

3.4. Técnicas de Caracterização

3.4.1. Avaliação do catalisador

Os catalisadores, logo depois de sintetizados, foram testados para verificar suas atividades catalíticas na transesterificação e suas propriedades físico-químicas foram determinadas por ensaios de DRX, TG/DTG-ADT, fisissorção de N₂ (BET, BJH), TPD-CO₂, sendo todos executados na UFSCar/Departamento de Engenharia Química/LabCat.

a. Ensaio Catalíticos

As amostras obtidas na forma de óxido misto, da Tabela A.2, foram testadas no sistema de mini-reatores (Figura 14) desenvolvido pelo grupo de transesterificação do LabCat-UFSCar. O ensaio catalítico serviu para monitorar a formação dos compostos propostos pela transesterificação de uma molécula-modelo, acetato de metila, via etanólise (Reação 7).



Uma massa de 30 mg de catalisador foi adicionada em cada um dos mini-reatores de vidro dispostos em série de 6 e submetidos a ensaio reacional em batelada, com razão molar de (EtOH:CH₃COOMe) = 6:1 por 30 min.

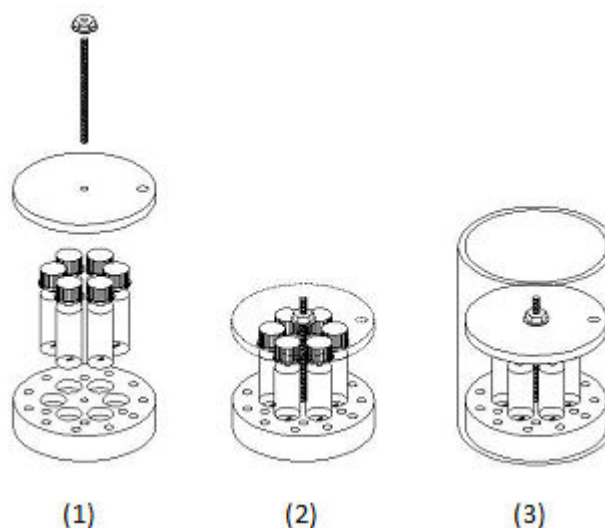


Figura 14 – Esquema de uso do sistema de mini-reatores em batelada: (1) junção das peças, (2) disposição de até seis vias em série e (3) sistema imerso em banho de água pré-aquecida a temperatura reacional estabelecida

As reações, inicialmente, foram realizadas a 50°C sob agitação uniforme (mini-barras magnéticas) por 30 min com 4% em massa de catalisador. Essas condições reacionais foram alteradas para avaliar o efeito das principais variáveis de processo (temperatura, tempo, razão molar entre os reagentes) no teste catalítico. Cada variável foi analisada individualmente, mantendo-se fixo o valor das demais.

Para avaliar a estabilidade da atividade dos catalisadores foram testados os que apresentaram melhores conversões a produtos da Reação 7, segundo exposto no item 4.2.1 alínea c, sob condições reacionais de 70°C, 30 min e razão molar entre reagentes de 6:1. O sistema reacional utilizado foi o mesmo exposto na Figura 14. Considerando o pequeno

tamanho do vial (1 mL), atentou-se para manter bem fechado o frasco, utilizando fita vedante, para que não houvesse vazamento de materiais voláteis durante a reação de transesterificação. Após a reação, cada mini-reator foi rapidamente resfriado em gelo para interromper a atividade dos catalisadores.

Alíquotas de mistura reacional de aproximadamente 0,9 mL, volume utilizado logo no início da reação, foram removidas de cada vial através de pipeta de Pasteur após a reação de transesterificação, evitando-se a total extração desse conteúdo para que não houvesse perda de massa do catalisador analisado durante o processo de reuso. Essas alíquotas das misturas reacionais foram mantidas sob refrigeração para posterior análise por cromatografia gasosa. O catalisador, mantido no vial, foi seco em estufa por 1h para total volatilização dos resquícios de reagentes e produtos da transesterificação. Após, pesou-se o vial para averiguar se houve perda de massa de catalisador.

Para os ensaios catalíticos sem reuso e na última etapa da avaliação da estabilidade quanto ao reuso, retirou-se o catalisador do meio reacional após a decantação da amostra por 5 min; quando necessário este foi separado por centrifugação. Ao final, os compostos foram submetidos à análise cromatográfica para estimar o grau de conversão dos reagentes em produtos.

b. Difratometria de Raios-X (DRX)

As estruturas dos catalisadores foram determinadas por Difratometria de Raios X pelo método de pó em difratômetro Rigaku Miniflex com radiação $\text{CuK}\alpha$, sob faixa de varredura de 5° a 80° (2θ) com o goniômetro ao passo de $2^\circ/\text{min}$.

c. Termogravimetria (TG/DTG-ATD)

Os materiais foram analisados em equipamento DT 2960 Simultaneous DSC-TGA TA-Instruments, operado em ambiente oxidante, com fluxo de ar sintético a $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até 900°C .

d. Fisissorção de N_2 (BET)

As medições necessárias foram realizadas no equipamento específico para a determinação de fisissorção Micrometrics ASAP 2020 (*Accelerated Surface Area and Porosimetry*). O catalisador, após pesado é acondicionado em uma câmara sob banho de

nitrogênio líquido, onde se admite a entrada de quantidades conhecidas de nitrogênio gasoso, a diferentes pressões parciais (CRUZ E TAPANES, 2010). Antes da análise, as amostras foram pré-tratadas a 250°C sob vácuo para a retirada de umidade.

e. Dessorção de CO₂ a Temperatura Programada (TPD-CO₂)

O ensaio de TPD-CO₂ foi realizado no equipamento Micromeritics Chemisorb 2705, com controlador de temperatura de mesma marca e controlador de fluxo Matheson 8270. Uma massa de 100mg de amostra foi pré-tratada, inicialmente, por aquecimento a 500 °C, com rampa de 20 °C.min⁻¹ por 60 min sob fluxo de 50 mL.min⁻¹ de He. Em seguida, a amostra foi resfriada até 120 °C para adsorver CO₂ a um fluxo de 50 mL.min⁻¹ por 60 min. Em seguida, estabilizou-se o sinal do equipamento em temperatura ambiente para promover a dessorção; a amostra foi submetida a aquecimento até 500 °C, sob fluxo de 30 mL.min⁻¹ de He, a 10°C.min⁻¹ por 60 min (adaptação DI SERIO *et al.*, 2006).

3.4.2. Avaliação do monoéster

a. Cromatografia Gasosa (CG)

Uma vez realizados os ensaios catalíticos conforme os procedimentos descritos no item 3.4.1a, os produtos obtidos foram analisados através de cromatógrafo Varian Star 3400 com detector por Ionização de Chama (FID). A separação cromatográfica ocorreu em uma coluna capilar DB-1 de 30 m de comprimento, com hélio como gás de arraste, a 30 mL/min. Programou-se o forno para trabalhar a uma temperatura de 65 °C com o injetor a 170 °C e o detector a 110 °C. As amostras foram injetadas no volume de 1µL, em duplicata, e os tempos de retenção observados foram de 10 minutos, aproximadamente. Antes das amostras, foram injetados cada um dos componentes envolvidos na Reação 7 e a mistura reacional, sob mesma programação do cromatógrafo mencionada acima, a fim de se identificar seus respectivos tempos de retenção e razão molar entre reagentes.

Para cada batelada fez-se um “branco” das amostras em série simulando as mesmas condições reacionais sofridas pelas mesmas. Após cada corrida, foi gerado um arquivo contendo as substâncias injetadas com seus respectivos tempos de retenção. Com esses dados, converteram-se os valores em percentuais molares dos componentes em uma planilha e calculou-se a conversão em acetato de etila.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

4.1. Catalisadores: Avaliação dos métodos de deposição

4.1.1. Caracterizações

a. Difratometria de Raios X (DRX)

Pela análise de DRX dos precursores apresentada na Figura 15b, verifica-se a presença de picos em valores de 2θ iguais a $11,58^\circ$; $23,28^\circ$; $34,56^\circ$; $39,46^\circ$; $46,18^\circ$; $60,72^\circ$ e $62,05^\circ$, que são típicos da estrutura lamelar de sólidos do tipo hidrotalcita (JCPDS 70-2151).

A hidrotalcita preparada pelo método sol-gel apresenta-se pouco cristalina e percebe-se que, com o aumento da relação Mg:Al, o difratograma de 2KHT3-3 e se aproxima daquele apresentado pela hidrotalcita-padrão (Figura 15a e 15b).

Comparando os difratogramas das amostras 2KHT2-*d* sob análise de diferentes tempos de envelhecimento na Figura 15, verifica-se que estas ainda não se transformaram completamente no composto desejado, pois como indica o pico observado na posição 2θ igual a $14,49^\circ$ ainda há a presença da fase boehmita em suas composições (JCPDS 83-2384), provavelmente em consequência do tempo insuficiente de envelhecimento destas amostras para melhor promover a etapa de sinerese.

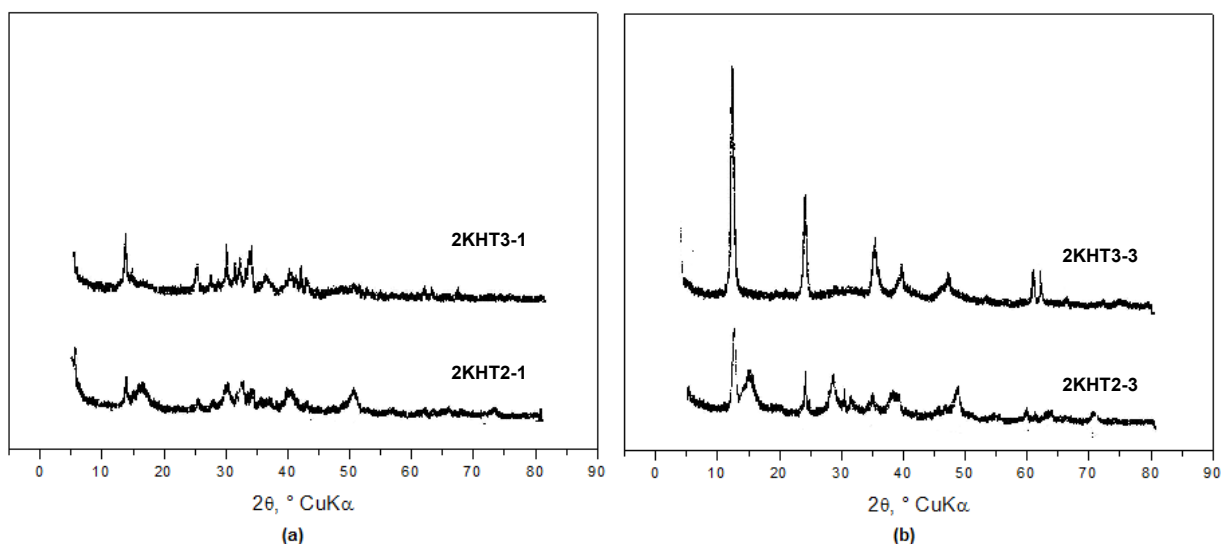


Figura 15 – Difratogramas das amostras precursoras de HT com incorporação de potássio no SG sob influência de: (a) teor de Mg e (b) tempo de envelhecimento

Após constatação dos efeitos positivos do maior teor de magnésio na razão Mg/Al e do tempo de envelhecimento, realizou-se nova síntese, nas mesmas condições anteriores, porem

sem incorporação de potássio ao sol-gel. Na Figura 16a, observa-se que também neste caso houve formação da fase boehmita na amostra.

Na Figura 16b são apresentados os difratogramas das amostras de alumina e de óxido de magnésio preparados neste trabalho. A Al_2O_3 apresenta baixa cristalinidade, evidenciada pelos picos de difração mais largos. Já o MgO apresenta estrutura da fase periclase com maior grau de cristalinidade.

A calcinação dos precursores hidrotalcita resultou nas estruturas apresentadas na Figura 16b, nas quais os picos observados em 36° , 45° e 65° são correspondentes ao óxido de magnésio-alumínio e à fase periclase ($2\text{XHTTa}-d$).

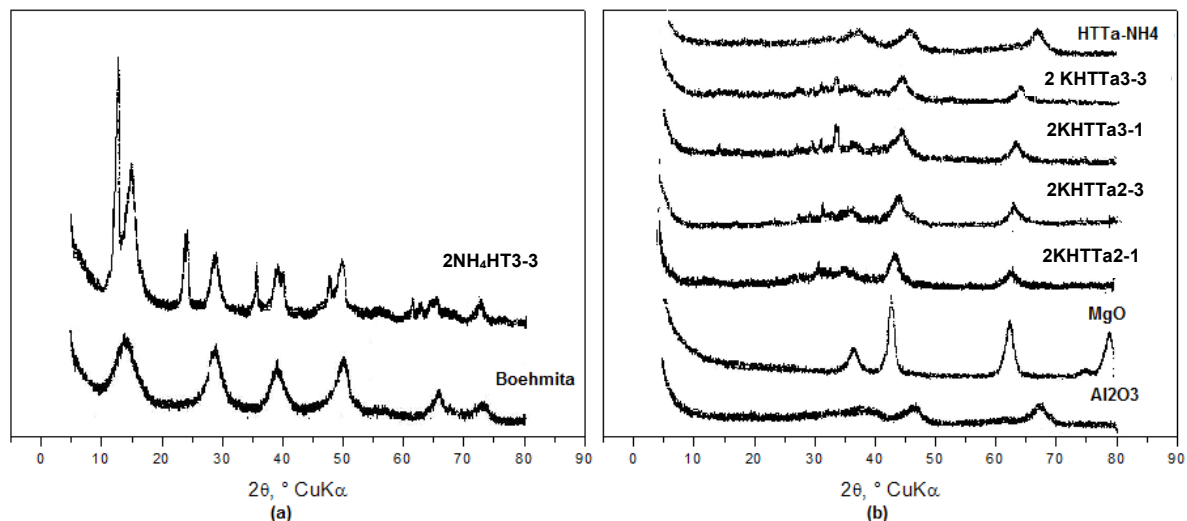


Figura 16 – Difratogramas das amostras com tempo de envelhecimento por 72h sob: (a) hidrotalcita com ausência do potássio e boehmita microcristalina (b) hidrotalcitas termoativadas, alumina e periclase

Na Figura 17 apresentam-se os difratogramas de amostras obtidas após calcinação de hidrotalcitas Mg-Al. Observa-se que todos os óxidos $n\text{KHHTa}-\text{NH}_4$ exibiram os picos referentes à fase $\text{HTTa}-\text{NH}_4$ sem a detecção dos picos difracionais do potássio impregnado. Existem duas possibilidades para esta ausência (i) o potássio está altamente disperso na hidrotalcita termoativada ou (ii) o potássio foi incorporado na malha do óxido misto, $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$. Nenhuma fase do tipo espinélio foi observada nas amostras impregnadas; estas não perderam suas estruturas iniciais, contudo algumas apresentam um decréscimo no grau de cristalinidade, possivelmente devido à alta dispersão do potássio sobre as superfícies.

As amostras de alumina impregnadas com potássio também se tornam um pouco menos cristalinas à medida que se eleva o teor de potássio, fato este observado pelo alargamento dos picos.

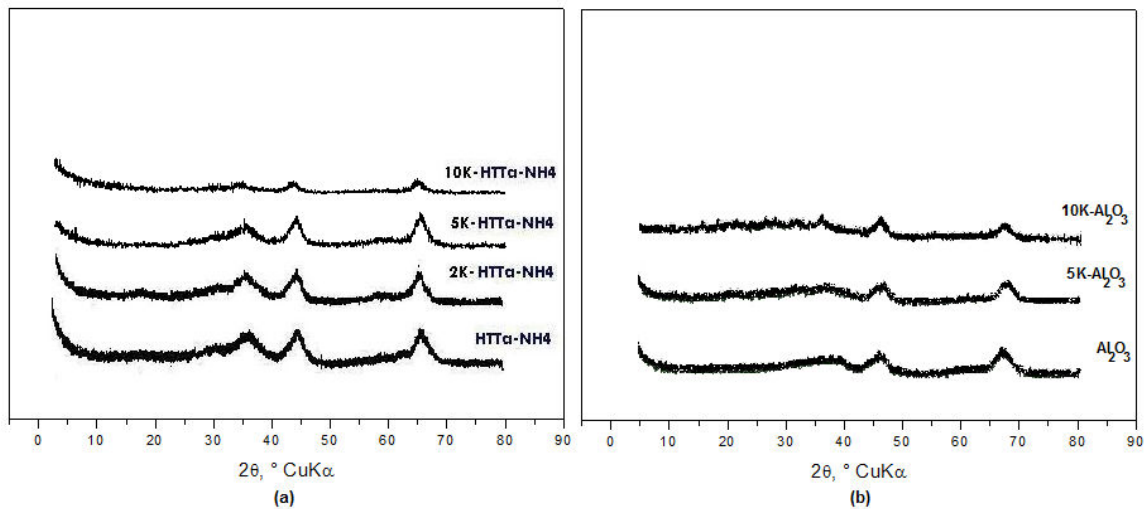


Figura 17 – Difratomogramas de diferentes suportes sob influência da variação % de potássio: (a) hidrotalcitas termoativadas livres de metais e (b) aluminas

b. Termogravimetria (TG/DTG-ATD)

Com esta técnica, buscou-se avaliar as transformações térmicas que deram origem ao óxido misto e identificar se a estrutura hidrotalcita da amostra precursora ainda está presente no composto calcinado. Os resultados apresentados na Figura 18 mostram as etapas de decomposição do material tipo hidrotalcita e concordam com os reportados na literatura (XIE et al., 2006).

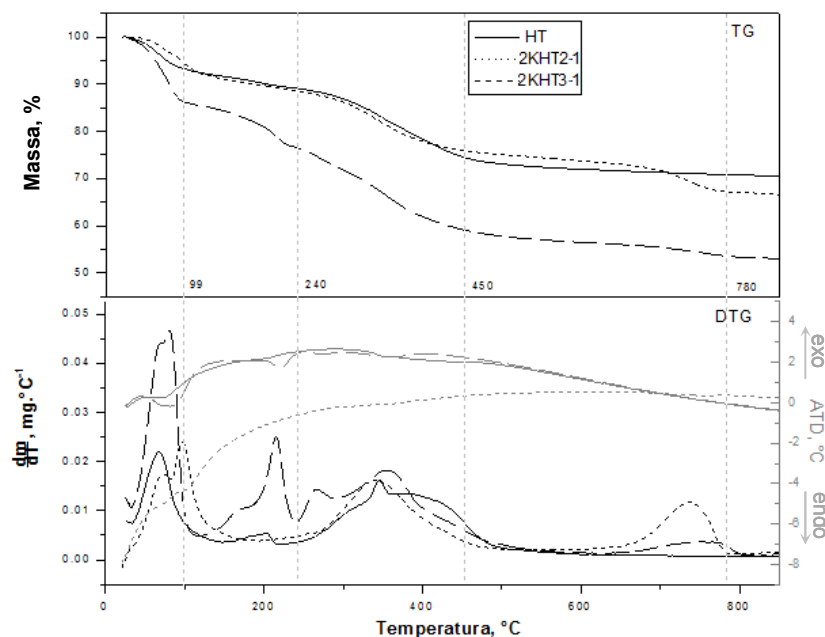


Figura 18 – Termograma de TG/DTG-ATD para hidrotalcitas precursoras com metais incorporados no SG

Todos os compostos apresentam três regiões de perda de massa significativas: a primeira, até cerca de 200 °C, correspondente à eliminação de água de superfície e interlamelar, sem o colapso da estrutura da hidrotalcita. A segunda perda, entre 200°C e 450°C pode ser atribuída à combinação da decomposição do ânion carbonato interlamelar com a desidroxilação. A terceira perda pode ser atribuída à total expulsão das hidroxilas, com colapso das lamelas, bem como à saída dos componentes orgânicos restantes, gerados durante a síntese do precursor.

Pela análise térmica diferencial desses materiais precursores (Figura 18, parte inferior do gráfico, com leitura na ordenada do lado direito), verifica-se que ocorrem variações de energia no sentido endotérmico, relacionadas às desidratações do material e às suas decomposições.

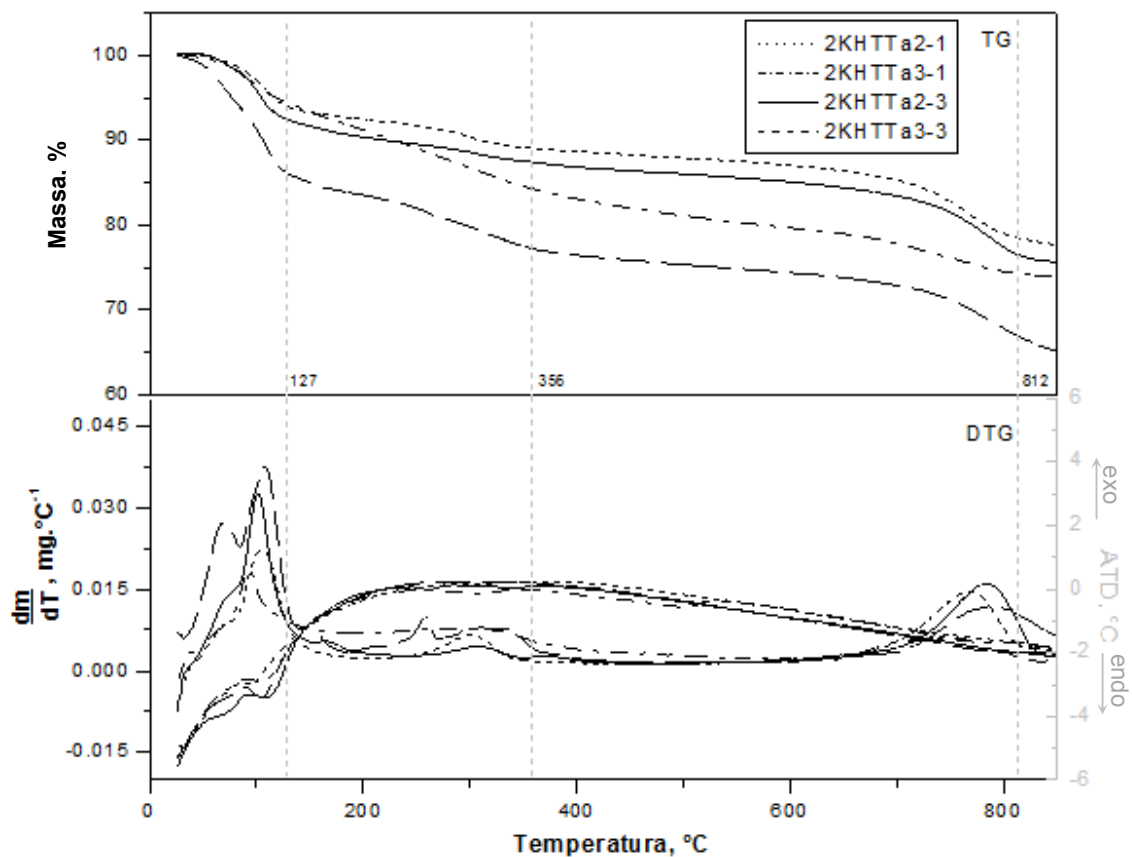


Figura 19 – Termogramas de TG/DTG-ATD para catalisadores HTTa com metal incorporados por sol-gel

Na Figura 19 percebe-se o mesmo comportamento nas hidrotalcitas às quais foram tratadas termicamente com adição de potássio, porém com menor intensidade. As perdas

percentuais mássicas são menores naquelas três regiões descritas no material precursor, sendo a região de desidratação a de maior perda.

Na Figura 20 são apresentadas as curvas de perda de massa de hidrotalcitas termoativadas com o potássio adicionado através de impregnação. Observa-se que estes materiais termoativados apresentam perda de água até 110°C, associada à exposição da amostra ao ar no momento de manuseio, o que favorece a absorção de umidade. Uma segunda perda de massa, em torno de 286°C é relativa às desidroxilações ou decarbonatações das amostras.

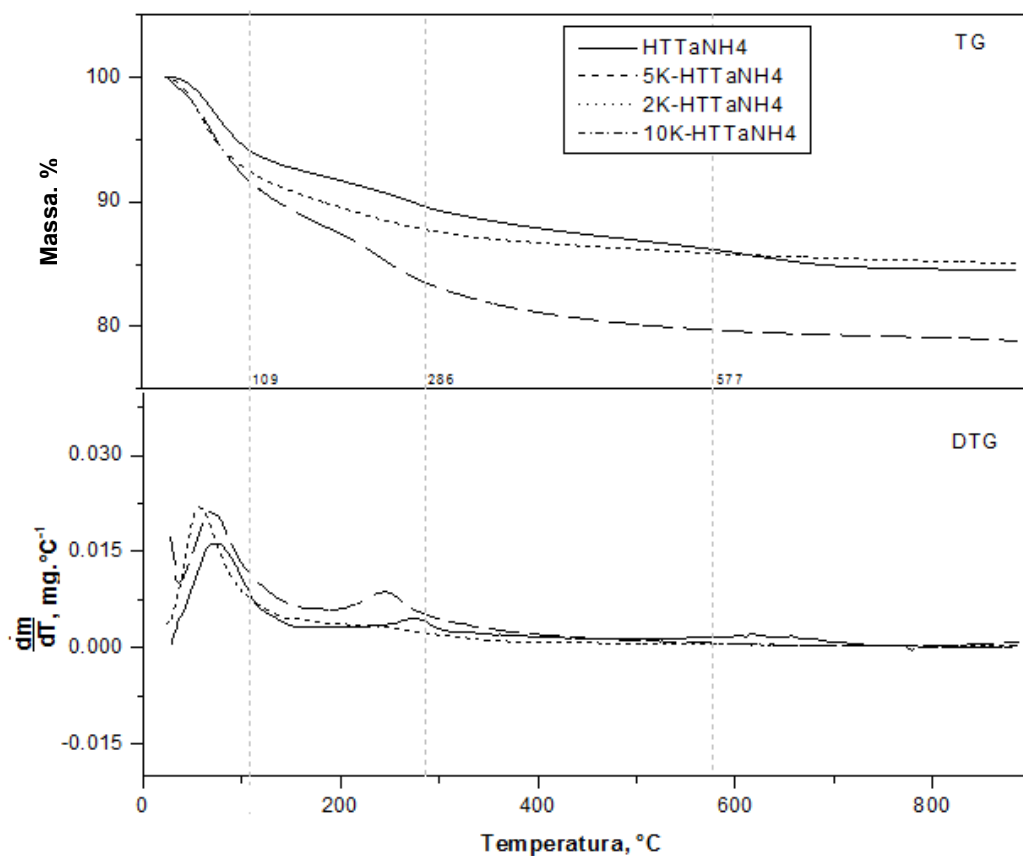


Figura 20 – Termogramas de TG/DTG para catalisadores HTTa com metal incorporados por impregnação

Na Figura 21 apresenta-se o termograma de aluminas com e sem adição de potássio. Observa-se uma única perda de massa por volta de 85°C. Percebe-se que a alumina, como suporte, é bem mais estável termicamente que os óxidos mistos provenientes das hidrotalcitas.

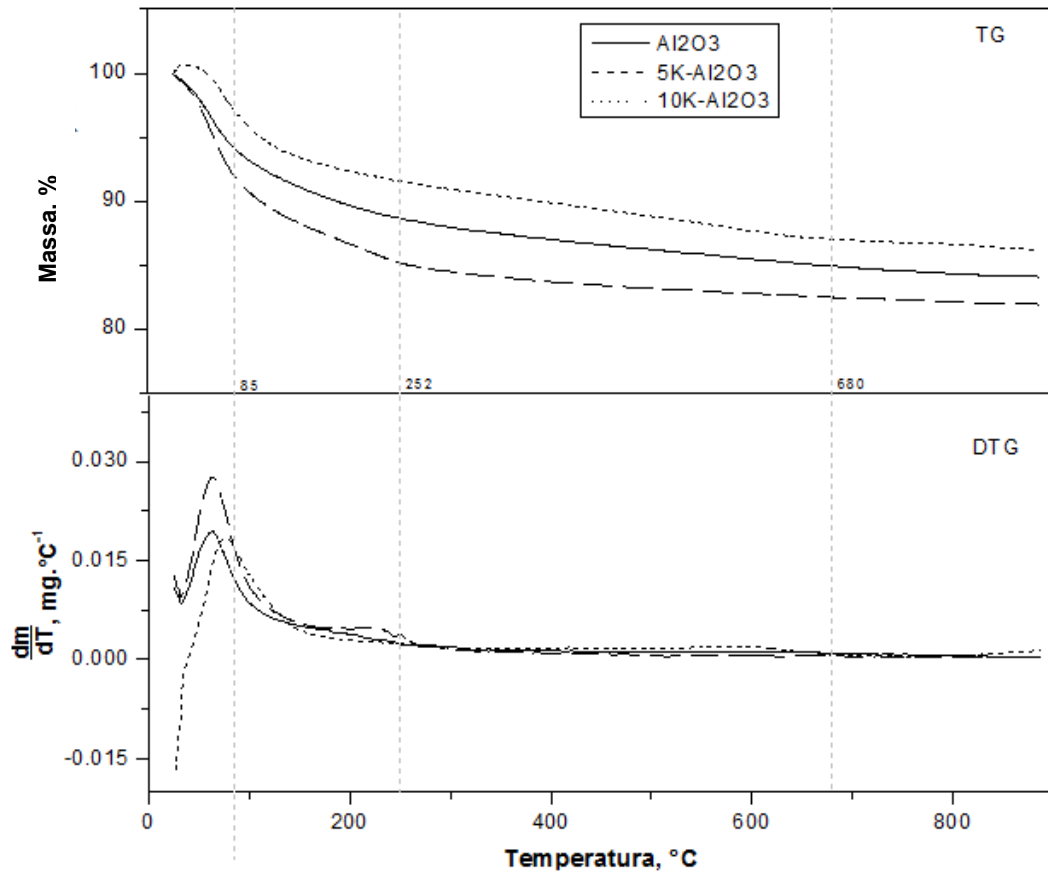


Figura 21 – Termogramas de TG/DTG de aluminas como suportes de potássio introduzido por impregnação

c. Fisissorção de N₂ (BET)

As áreas superficiais, volumes de poros e tamanhos de poros foram determinados segundo as técnicas de BET e BJH através do software do equipamento Micrometrics ASAP, a partir dos dados coletados. Nas Tabelas 5 e 6 são apresentados estes valores.

Os resultados obtidos com as hidrotalcitas termoativadas assemelharam-se aos de Othman (2006) quando estes são interpolados para a temperatura de calcinação estudada. As amostras do óxido misto Mg-Al apresentaram alta área superficial (220-240 m²g⁻¹), considerando-se aquelas preparadas com carbonatos de sódio e amônio. No entanto, nenhuma correlação aparente é observada com a variação do teor de Mg/Al nos óxidos obtidos com carbonato de potássio.

Na Figura 22, as isotermas das amostras com adição de potássio por sol-gel podem ser classificadas como tipo IV, típica de sólidos mesoporosos. Isso também ocorre para a amostra MgO, que parece ter o ciclo de histerese do tipo H3. A amostra 2NaHTTa2-1 apresenta histerese do tipo H1 na faixa de 0,5-0,9, enquanto a 2KHTTa2-1 e as demais hidrotalcitas termoativadas mostram histerese H3 na faixa de 0,4-1,0. Além disso, as amostras com menores teores de Mg também apresentaram isoterma do tipo I, que pode indicar a presença dos microporos, juntamente com mesoporos. As classificações das isotermas foram analisadas conforme teoria exposta no item 2.4d.

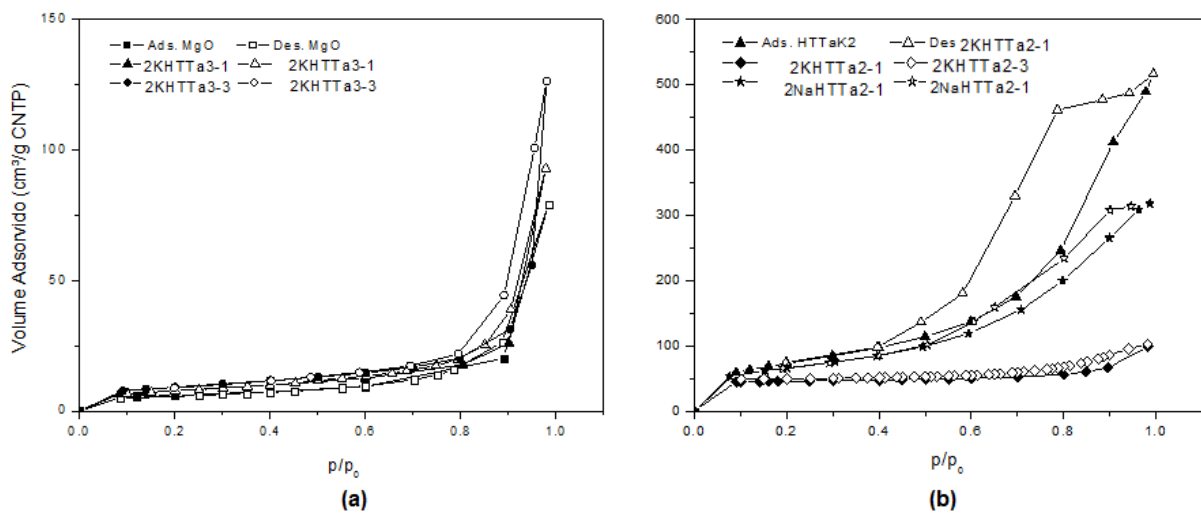


Figura 22 – Isotermas para diferentes amostras por SG: (a) hidrotalcitas termoativadas com potássio sob razão de 3Mg:1Al e óxido de magnésio; (b) hidrotalcitas termoativadas com metais alcalinos sob razão de 2Mg:1Al, todos tratados a 500°C

Após armazenagem, essa análise estrutural foi refeita e verifica-se que as áreas superficiais decaíram para a faixa de 15 a 18 m²/g (valores entre parênteses na Tabela 4). Isto, provavelmente, ocorre devido ao efeito memória das amostras. Embora tenha ocorrido esse decréscimo, não se verificou a mesma alteração na ordem de grandeza das conversões determinadas nos testes catalíticos.

Com o aumento do teor de magnésio, verifica-se um aumento no diâmetro médio dos poros das hidrotalcitas termoativadas envelhecidas por um dia (2KHTTa2-1 e 2KHTTa3-1). O mesmo ocorre com as amostras de mesmo teor de magnésio e envelhecidas em tempos distintos (2KHTTa2-1/2KHTTa2-3 e 2KHTTa3-1/2KHTTa3-3).

Tabela 5 – Resumo das propriedades texturais dos catalisadores obtidos por SG para diferentes materiais com um e três dias de envelhecimento

Catalisadores	Método de deposição do potássio	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
MgO		21	0,12	23
2NaHTTa2-1		230,3	0,49	8,22
2KHTTa2-1		27,3	0,08	11,7
2KHTTa3-1	Sol-gel	27,6 (14,8)	0,14 (0,05)	20,8 (14,7)
2KHTTa2-3		20,4	0,09	17,8
2KHTTa3-3		32,7 (13,4)	0,19 (0,06)	20,9 (17,8)

Na Figura 23a, as isotermas das amostras impregnadas podem ser classificadas como tipo IV, característica de sólidos mesoporosos. Verifica-se que, com o aumento do teor de potássio, há uma maior quantidade de mesoporos no suporte do tipo hidrotalcita, possibilitando uma melhor atividade na reação de transesterificação. Nota-se o mesmo efeito ao se comparar o suporte do tipo HT com a alumina, ambos com diferentes teores de potássio na sua estrutura (Figura 23b).

A amostra Al₂O₃ mostra uma isoterma do tipo IV com um tipo de ciclo de histerese H2 na faixa de 0,5-0,8, que é característica de mesoporosos com diâmetro dos poros médios (em cerca de 6,3 nm).

Todos os óxidos mistos obtidos por impregnação apresentaram isotermas com histerese do tipo H2, que é freqüentemente associada a poros cilíndricos.

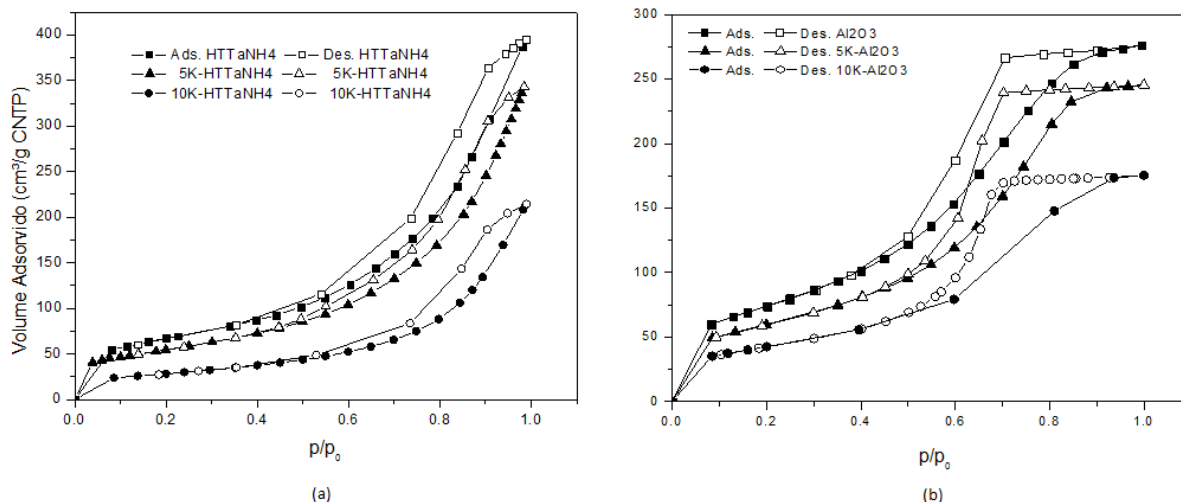


Figura 23 – Isothermas para diferentes % K suportados em: (a) hidrotalcitas termoativadas livres de metais alcalinos e (b) alumina, ambas tratadas a 500°C

Na hidrotalcita termoativada com maior teor de cátion potássio impregnado (10% m/m), a área superficial é inferior às dos catalisadores com 2 e 5% e o diâmetro de poros aumenta, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6 – Resumo das propriedades texturais dos catalisadores obtidos por diferentes métodos e materiais com três dias de envelhecimento

Catalisadores	Método de deposição do potássio	S _{BET} (m²/g)	V _p (cm³/g)	D _p (nm)
5K-Al ₂ O ₃	Impregnação em alumina	215,7	0,38	7,04
10K-Al ₂ O ₃		152,8	0,28	7,09
2KHTTa-NH ₄	Impregnação nos suportes calcinados	200,34	0,56	11,23
5KHTTa-NH ₄		194,2	0,53	10,92
10KHTTa-NH ₄		100,46	0,33	13,16
Al ₂ O ₃	Sol-gel	270,3	0,43	6,32
HTTa-NH ₄		241,48	0,6	9,91

d. Dessorção de CO₂ a Temperatura Programada (TPD-CO₂)

A Figura 24 apresenta os resultados de dessorção de CO₂ a temperatura programada, que indica a presença de sítios ativos básicos sob efeito de forças distintas de ligação (fraca, média e forte). Os picos de TPD-CO₂ que aparecem em uma faixa muito alta de temperatura, como observado na amostra 2KHTTa3-1, indicam a presença de sítios básicos muito fortes, que podem ser atribuídos à existência de ânions isolados de O²⁻ (DI SERIO *et al.*, 2006), ou à ocorrência de descarbonatação. A diminuição da relação Mg/Al provoca um aumento de sítios básicos de força média, sem ocorrer variação significativa na região atribuída aos sítios fortes.

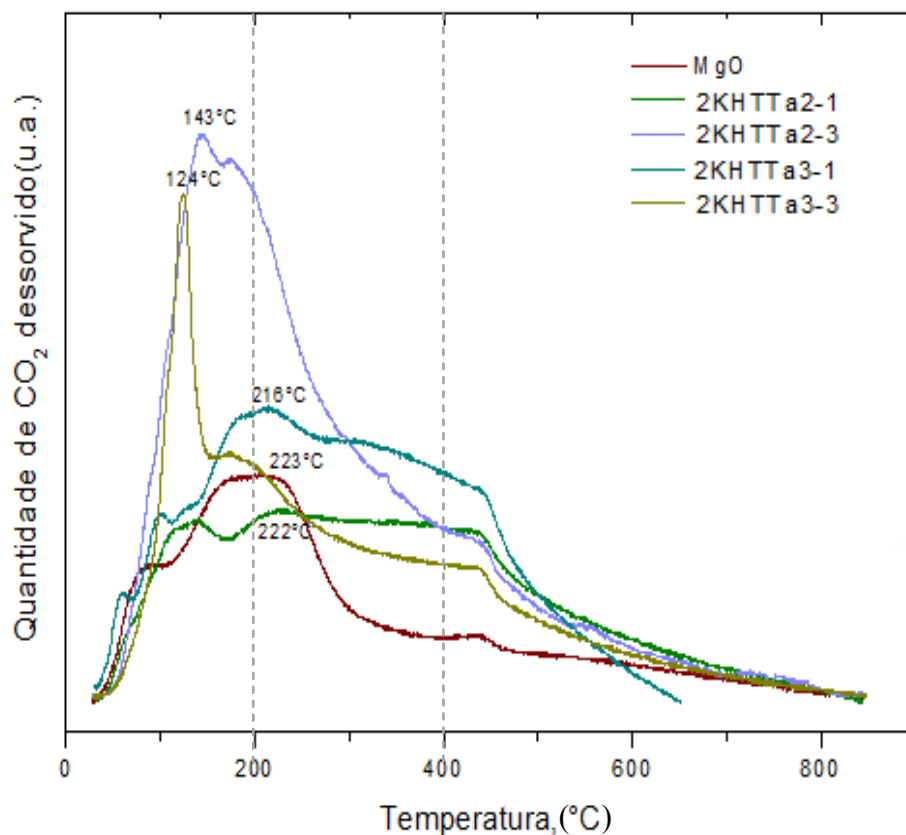


Figura 24 – Espectros de dessorção de CO₂ a temperatura programada para as amostras obtidas pelo SG

Dividindo-se os espectros de dessorção de CO₂ em três faixas de temperatura (ambiente – 200 °C, 200 – 400 °C e T_d > 400 °C) e associando-as aos efeitos de forças atuantes nas estruturas, podem-se caracterizar qualitativamente os materiais obtidos, conforme exposto na Tabela 6 (materiais via sol-gel) e Tabela 7 (impregnação).

Verifica-se que sítios fortes são mais numerosos em compostos óxidos do tipo hidrotalcita via sol-gel quando comparados às hidrotalcitas termoativadas impregnadas com potássio, como mostram as Tabelas 7 e 8.

Tabela 7 – Resumo dos tipos de forças com relação à temperatura de dessorção dos catalisadores obtidos por método sol-gel com um e três dias de envelhecimento

Amostra	Temperatura dos máximos de dessorção		
	Sítios Fracos	Médios	Fortes
2KHTTa2-1	124°C	222°C	439°C
2KHTTa3-1	174°C	200°C	439°C
2KHTTa2-3	143°C	n.d.	438°C
2KHTTa3-3	124°C	216°C	438°C
MgO	174°C	223°C	437°C

* n.d.= não detectável

Verifica-se na Tabela 8 que a maioria dos materiais impregnados apresenta picos de dessorção de CO₂ em torno de 170°C, denotando a presença de forças básicas fracas muito similares. No entanto, em uma análise mais detalhada dos gráficos, percebe-se que a hidrotalcita termoativada modificada com 10% de cátion potássio, depois de calcinada, mostra elevada basicidade comparada ao mesmo teor de potássio suportado em alumina e apresenta forças mais fortes (em média de 430°C) ao compararmos com o mesmo suporte sem a presença de potássio.

Na Figura 25 observa-se que um aumento na quantidade de cátion potássio (0-10 m/m%) na hidrotalcita, influencia diretamente no aumento da basicidade dos sólidos. Por outro lado, no catalisador com 5% de cátion potássio, há uma ligeira redução da basicidade quando comparado com o observado no suporte HTTa-NH₄ sem potássio.

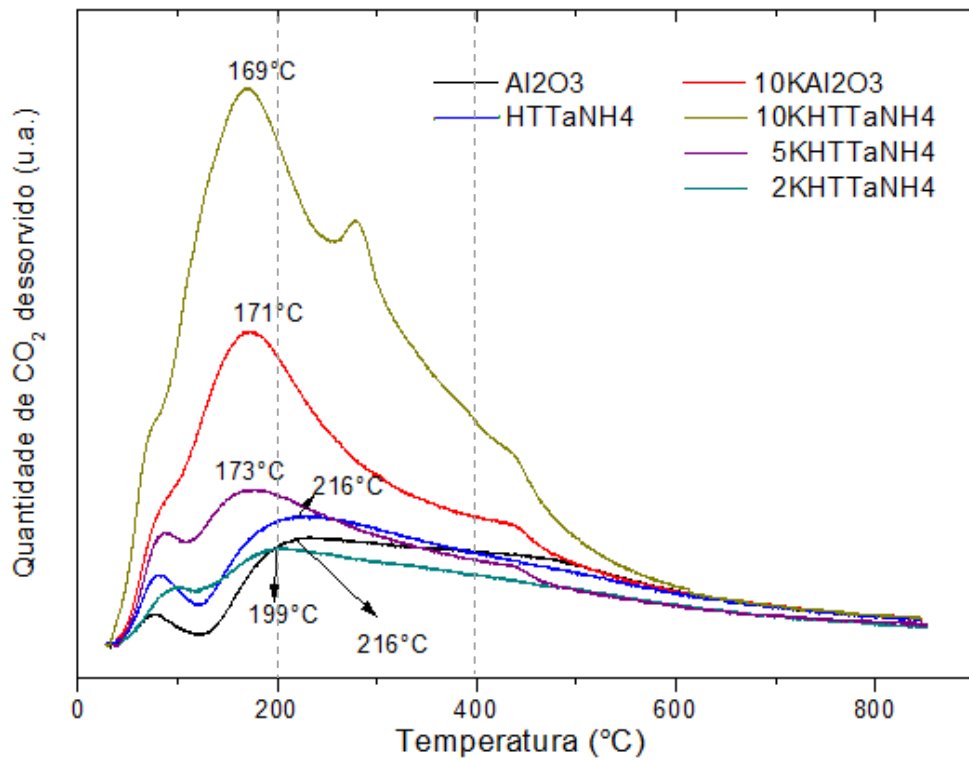


Figura 25 – Espectros de desorção de CO₂ a temperatura programada para amostras impregnadas

Tabela 8 – Resumo dos tipos de forças com relação à temperatura de desorção dos catalisadores obtidos por diferentes métodos e materiais com três dias de envelhecimento

Amostra	Temperaturas dos máximos de desorção		
	Sítios Fracos	Médios	Fortes
HTTa-NH ₄	82°C	216°C	-
2KHTTa-NH ₄	194°C	-	-
5KHTTa-NH ₄	175°C	-	434°C
10KHTTa-NH ₄	169°C	279°C	432°C
Al ₂ O ₃	199°C	216°C	-
10KAl ₂ O ₃	171°C	-	434°C

4.2. Testes Catalíticos

4.2.1. Avaliação por ensaios catalíticos

Para verificar a atividade das hidrotalcitas termoativadas com relação à reação de transesterificação, realizaram-se testes utilizando acetato de metila e etanol, de acordo com a Reação 7. As reações, inicialmente, foram realizadas a 50 °C com 4% em massa de catalisador, por 30 minutos.

Com o intuito de encontrar a melhor condição reacional, as condições iniciais foram alteradas para avaliar o efeito das principais variáveis de processo: temperatura (70°C), tempo (60 min), razão molar entre os reagentes (12:1). Cada variável foi analisada individualmente no teste catalítico, mantendo-se fixos os valores das demais.

a. Influência do tempo de reação

Os resultados de conversão, para avaliar o efeito do tempo reacional, são mostrados na Figura 26. Os materiais obtidos diretamente pelo método sol-gel mostraram-se ativos tanto para 30 quanto em 60 min de reação, com aumento de conversão com o aumento do tempo, indicando que 30 min não foram suficientes para que o sistema atingisse a conversão de equilíbrio, com exceção da amostra 2KHTTa3-3 que, além de ser a mais ativa, praticamente já atinge a estabilidade após os primeiros 30 min de reação.

As amostras preparadas com menor teor de magnésio e menor tempo de envelhecimento (2KHTTa2-1, 2KHTTa2-3 e 2KHTTa3-1, todas avaliadas em 30 min de reação) apresentam os valores de conversão a acetato de etila mais baixos. Para a confirmação do caráter mais básico das HTTas com potássio na estrutura, testou-se cataliticamente as hidrotalcitas livres de K^+ em sua composição (HTTa-NH₄ e HTTa) e verificou-se que a ausência deste íon metálico resultou em conversões nulas.

As hidrotalcitas termoativadas com diferentes quantidades de potássio preparadas por impregnação também foram testadas na transesterificação de acetato de metila com etanol. Pela Figura 27a pode-se ver que a maior atividade foi alcançada com 10% de potássio e que com a variação do tempo reacional houve um inesperado decréscimo na conversão a acetato de etila. Possivelmente, esta queda se deve à perda de voláteis durante a reação, sem descartar também algum erro experimental ocorrido durante a transferência da mistura reacional para o mini-reator. Em percentuais menores, não houve atividade nas condições reacionais consideradas.

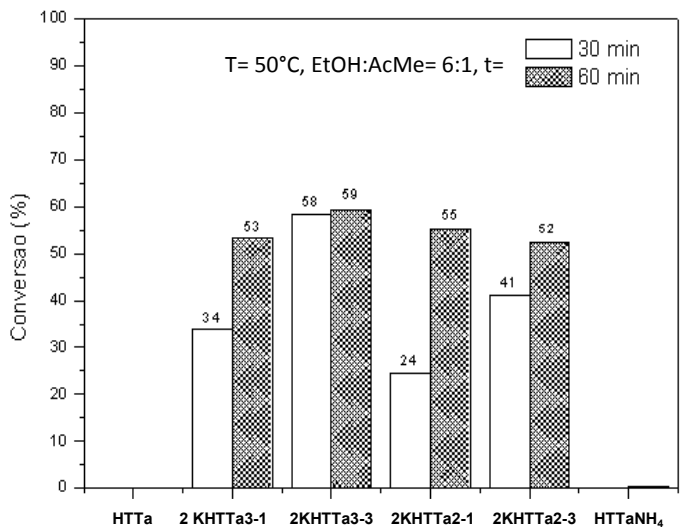
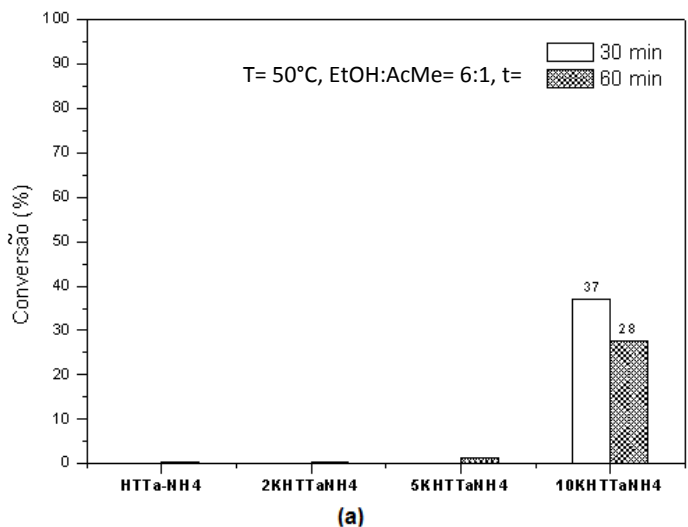
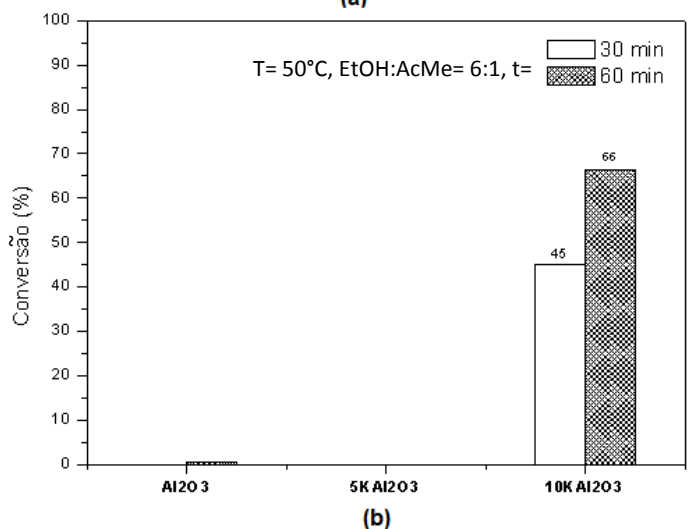


Figura 26 – Efeito de tempo reacional sobre catalisadores obtidos via SG com tempos de envelhecimento de 1 e 3 dias



(a)



(b)

Figura 27 – Efeito do tempo reacional sobre catalisadores envelhecidos por 3 dias obtidos via impregnação com diferentes teores de potássio: (a) hidrotalcitas termoativadas e (b) aluminas

Na Figura 27b observa-se que a alumina impregnada apresenta maior atividade catalítica ao se comparar com a hidrotalcita termoativada livre de K^+ , no mesmo tempo reacional.

b. Influência da razão molar entre reagentes

A razão de reagentes etanol-éster na transesterificação com molécula-modelo também foi avaliada, obtendo-se os diferentes valores de conversão, mostrados na Figura 28. Verifica-se que, com exceção da amostra 2KHTTa3-3, com o aumento da razão etanol-éster ocorre aumento da conversão do monoéster utilizado, como consequência do deslocamento no equilíbrio da reação de transesterificação com formação de mais produtos.

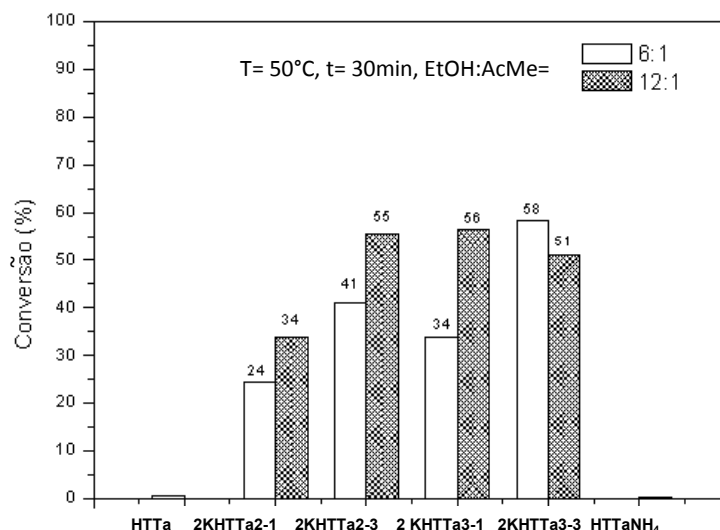


Figura 28 – Efeito razão molar de EtOH:AcMe sobre catalisadores obtidos via SG com tempos de envelhecimento de 1 e 3 dias

Na Figura 29, observa-se que os materiais impregnados ativos são os que apresentam maior carga de potássio. No entanto, percebe-se que para as aluminas com maior teor de potássio houve a inversão de conversões a acetato de etila ao se aumentar a razão EtOH:AcMe. A diminuição da conversão deste, possivelmente, está relacionada com o fato da cinética da reação-modelo de transesterificação utilizado ser mais lento para catalisadores que contêm menor diâmetro de poros e, além disso, as forças de adsorção na superfície do catalisador também contribuem para esse efeito. Esta explicação também é propícia para o catalisador 2HTTa3-3 associado a um álcool de extensa cadeia alquílica no meio reacional, tal como o etanol.

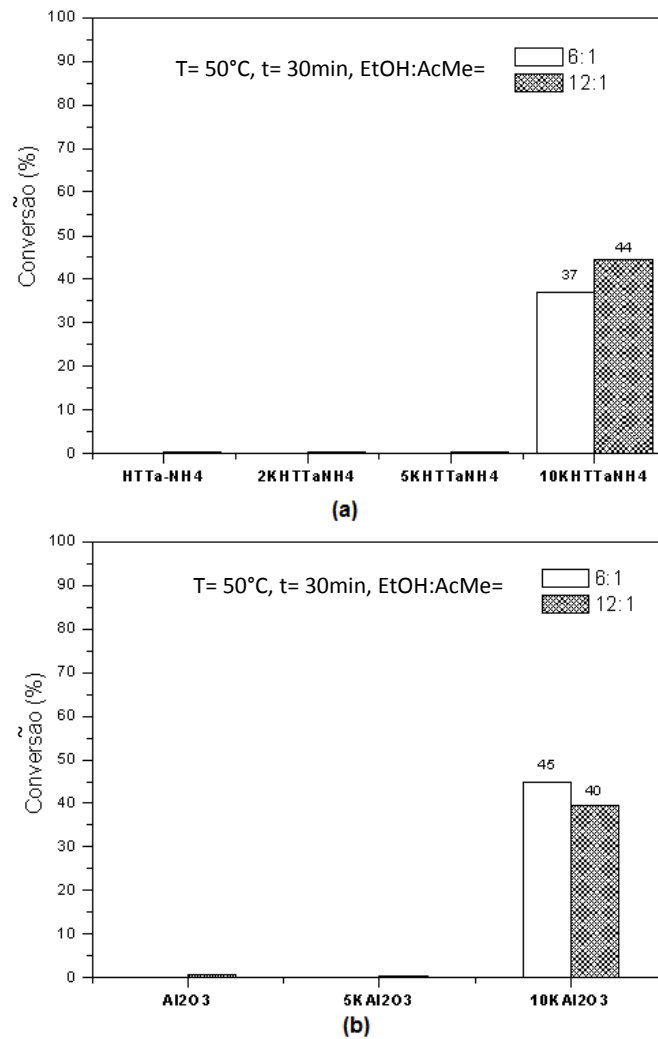


Figura 29 – Efeito razão molar de EtOH:AcMe sobre catalisadores envelhecidos por 3 dias obtidos via impregnação com diferentes teores de potássio: (a) hidrotalcitas termoativadas e (b) aluminas

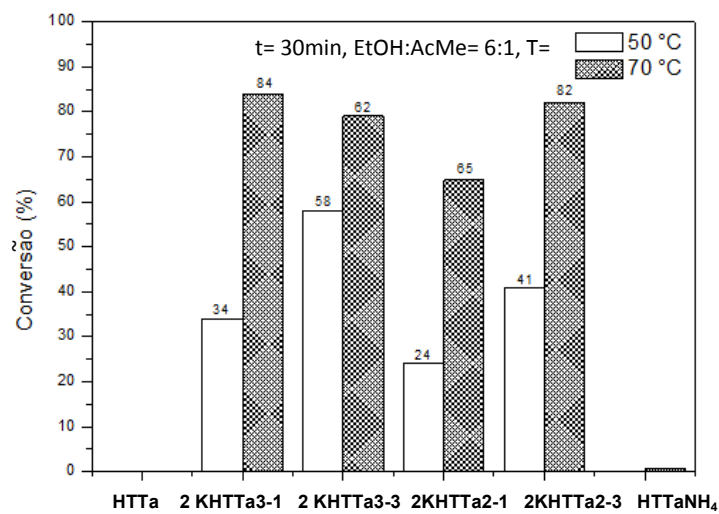


Figura 30 – Efeito temperatura de reação sobre os diferentes tipos de catalisadores obtidos via SG, com tempos de envelhecimento de 1 e 3 dias

c. Influência da temperatura de reação

Na Figura 30, exposta na página anterior, verifica-se que grande parte dos materiais promovidos com potássio, independente do teor de magnésio ou do tempo de envelhecimento da amostra, apresenta aumento de conversão com o aumento da temperatura de reação e que a influência desta variável é mais relevante que as demais analisadas.

É válido ressaltar que para avaliar o efeito da mudança de temperatura reacional, nesses testes catalíticos foram realizadas duas bateladas seguidas para os mesmos catalisadores a fim de avaliar a reprodutibilidade do teste catalítico. No entanto, constatou-se que não foi reprodutível para algumas amostras. Sendo necessário mais estudos sobre essa variável.

4.2.2. Reuso dos catalisadores

Para avaliar a estabilidade dos catalisadores foram realizados testes de reaproveitamento dos catalisadores que apresentaram as maiores conversões de acetato de etila, conforme procedimento detalhado no item 3.4.1a. Os ensaios foram realizados sob as condições reacionais de 70°C sob agitação uniforme por 30 min e razão molar entre reagentes de 6:1.

Pela Figura 31 observa-se queda nos valores de conversão após o primeiro uso, indicando perda de atividade catalítica, que pode estar relacionada com transformações na superfície do catalisador.

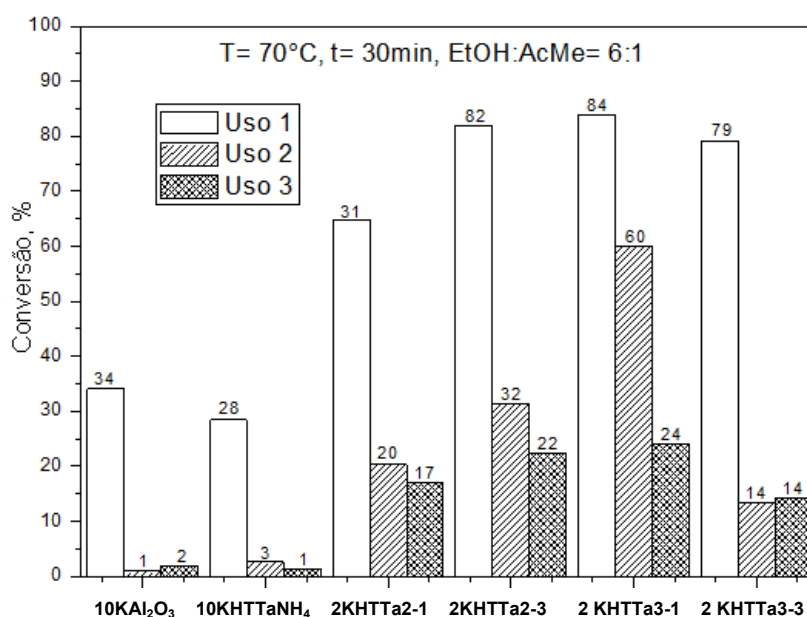


Figura 31 – Avaliação da estabilidade dos catalisadores mais ativos sob efeito da temperatura reacional

Capítulo 5 – Considerações Finais

Nesse trabalho foram obtidos diferentes materiais que resultaram em boas atividades catalíticas, atendendo aos objetivos propostos. A partir disso, evidenciaram-se algumas conclusões:

- A formação de estrutura lamelar típica de hidrotalcitas foi confirmada pelos resultados de análise de DRX, fato importante no início de equilíbrio de fases para a formação de seu óxido misto.
- Pela análise textural percebeu-se que o diâmetro médio dos poros das hidrotalcitas termoativadas tende a aumentar com a adição de potássio. Isto ocorre para ambos os métodos de deposição analisados.
- Ensaio de TPD-CO₂ mostraram picos na faixa de 250 a 400°C, indicando a presença de sítios básicos fortes.
- O estudo do efeito das variáveis de processo mostrou que, de maneira geral, a conversão aumentou com o tempo e temperatura de reação e com a razão molar entre os reagentes.
- Como a variável de maior importância para a transesterificação via etanólise, destacou-se o efeito da temperatura.
- O emprego dos catalisadores obtidos proporcionou altas conversões na reação de transesterificação por molécula-modelo via etanólise em condições amenas de operação. Os catalisadores preparados por sol-gel mais ativos foram 2KHTTa2-1/2KHTTa2-3 e 2KHTTa3-1/2KHTTa3-3, já com o método de impregnação, os mais ativos foram os materiais com maior teor de potássio (10KHTTa-NH₄ e 10KAl₂O₃).
- Os catalisadores apresentaram perda de atividade nos testes de reuso, indicando modificações de superfície e/ou perda de potássio para o meio reacional.

O método sol-gel mostrou-se promissor na geração de novos catalisadores com enfoque específico na produção de biodiesel, ressalta-se que a metodologia empregada com precursores alcóxidos pode ser onerosa para uma produção em alta escala, mas através de um estudo detalhado da cinética e estabilidade do catalisador poderá ser viável seu uso, já que é um constituinte empregado em menor quantidade na reação de transesterificação.

Capítulo 6 – Sugestões para trabalhos futuros

- Aprofundar os estudos relativos à reutilização do catalisador para identificar as causas da perda de atividade catalítica.
- Avaliar se a influência da temperatura reacional também é a constatada em um sistema reacional de maior capacidade volumétrica.
- Estudar o efeito da adição de outros metais promotores quanto à atividade e estabilidade dos catalisadores.
- Realizar mais ensaios catalíticos em duplicata e avaliar a cinética dos catalisadores propostos por reação-modelo.
- Aplicar os catalisadores em reações de transesterificação de óleos vegetais.
- Avaliar a aplicação de outras técnicas de caracterização para o entendimento da interação do cátion potássio adicionado à superfície do catalisador.

REFERÊNCIAS

- AIROLDI, C. R. F. Alcóxidos. *Quim. Nova*, v. 27, n. 1, 84-88, 2004.
- ANDERSON, J. A. e GARCIA, M. F. “Supported Metal in Catalysis”. *Catalytic Science Series*, v. 5, p. 6-8, London: Imperial College Press, 2005.
- ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Resolução 7/2008. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>. Acesso em: 16/07/2010.
- ASSUMPÇÃO, R. M. V. e MORITA, T. “Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação”. 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1972.
- ASTM D 6751 - Standard Specification for Biodiesel Fuel (B 100) Blend Stock for Distillate Fuels. Disponível em: <http://www.ncsc.ncsu.edu/cleantransportation/docs/AFC/Biodiesel_Fuel_Quality.pdf>. Acesso em 07/03/2011.
- BOZ, N.; KARA, M.; SUNAL, O.; ALPTEKIN, E. e DEĞİRMENBAŞI, N. Investigation of the fuel properties of biodiesel produced over an alumina-based solid catalyst. *Turk J Chem*, 33, 433 – 442, 2009.
- BOLOGNINI, M.; CAVANI, F.; SCAGLIARINI, D; FLEGO, C.; PEREGO, C. e SABA, M. Mg/Al mixed oxides prepared by coprecipitation and sol-gel routes: a comparison of their physico-chemical features and performances in m-cresol methylation. *Microporous Mesoporous Materials*, 66, 77-89, 2003.
- BRASIL: HOLANDA, A. “Cadernos de Altos Estudos: Biodiesel e Inclusão Social”. Câmara de Deputados, 2004.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. “Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing”. San Diego: Academic Press, 1990.
- BRITO, A.; BORGES, E.; GARÍN, M. e HERNÁNDEZ, A. Biodiesel Production from Waste Oil Using Mg-Al Layered Double Hydroxide Catalysts. *Energy & Fuels*, v. 23, p.2952–2958, 2009.
- CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis by layered materials: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 107, n. 1-2, p. 3-15, 2008.
- CREPALDI, L. E. e VALIM, J. B. Revisão: Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações, *Química Nova*, v. 21, nº. 3, p. 300-311, 1998.
- CRUZ, Y. R. e TAPANES, N. O. *Curso virtual EQE701: Catalisadores: Caracterização e avaliação*. Disponível em: <http://www.eq.ufjf.br/docentes/donato_web//arquivos/absorcao_metodos_termicos.ppt>. Acesso em 03/08/2010.

- DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. e RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria, *Química Nova*, v. 32, n.º. 3, p. 776-792, 2009.
- DEL REMEDIO HERNÁNDEZ, M. REYES-LABARTA, J. e VALDÉS, F. J. New Heterogeneous Catalytic Transesterification of Vegetable and Used Frying Oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 19, p. 9068 - 9076, 2010.
- DI COSIMO, J. I.; DÍEZ, V. K.; XU, M.; IGLESIA, E. e APESTEGUÍA, C. R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. *Journal of Catalysis*, 178, 499-510, 1998.
- DI SERIO, M.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R. e SANTACESARIA, E. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 3009-3014, 2006
- DOSSIN, T. F.; REYNIERS, M. F. e MARIN, G. B. Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 61, p. 35-45, 2006.
- EN 14214 - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods. Disponível em: <<http://www.novaol.it/novaol/export/sites/default/allegati/EN14214.pdf>>. Acesso em 07/03/2011.
- FRAILE, J. M.; GARCIA, N.; MAYORAL, J.A.; PIRES, E. e ROLDAN, L. The influence of alkaline metals on the strong basicity of Mg-Al mixed oxides: The case of transesterification reactions. *Applied Catalysis a-General*, v. 364, n. 1-2, p. 87-94, 2009.
- HABER, J.; BLOCK, J. H. e DELMON, B. Manual of methods and procedures for catalyst characterization. *Pure & Appl. Chem.*, v. 67, n. 8-9, p. 1257-1270, 1995.
- HATTORI, H.; SHIMA, M. e KABASHIMA, H. Alcoholysis of ester and epoxide catalyzed by solid bases. *Studies in Surface Science and Catalysis* 130, p.3507-3511, 2000.
- HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N. e KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology*, v. 90, n. 12, p. 1502-1514, 2009a.
- HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; KIM, J. e 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, 2009b.
- JANAUN, J.; ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 4, p. 1312-1320, 2010.
- KAUFMANN, E. N. "Characterization of Materials", John Wiley & Sons, v. 1 e 2, p.337-399, 2003.

- KANEDA, K.; EBITANI, K.; MIZUGAKI, T. e MORI, K. Design of High-Performance Heterogeneous Metal Catalysts for Green and Sustainable Chemistry. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, V. 79, No. 7, 981–1016, 2006.
- KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K. e HONDA, K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 100, 696–700, 2009.
- LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J.G. e MO, X. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts. *Applied Catalysis a-General*, 331, 138, 2007.
- MA, C.; LIU, G.; WANG, Z.; LI, Y. ZHENG, J.; ZHANG, W. e JIA, M. Aldol condensation of acetone over Mg–Al mixed oxides catalyst prepared by a citric acid route. *React Kinet Catal Letter*, v.98, n.1, 149–156, 2009.
- MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – A review. *Renewable Sustainable Energy*, 10, 248, 2006.
- MENDES, R. A. A Cadeia Produtiva do Biodiesel da Mamona no Ceará. *Banco do Nordeste do Brasil*, Série BNB Tese e Dissertações n° 16, p. 67-106, 2008.
- NIEMANTSVERDIET, J. W. “Spectroscopy in catalysis: an introduction”, 2nd. ed. Weinheim: *Wiley-VCH*, p. 245, 2000.
- OTHMAN, M. R.; KIM, J. The study of the conversion of intercalated compounds synthesized from a sol-gel procedure. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 47, n. 3, p. 274-282, 2008.
- OTHMAN, M. R.; RASID, N. M. e FERNANDO, W. J. N. Effects of thermal treatment on the micro-structures of co-precipitated and sol-gel synthesized (Mg-Al) hydrotalcites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 93, n. 1-3, p. 23-28, 2006.
- PÉREZ-RAMÍREZ, J.; ABELLÓ, S. e PERS, N. M. van der. Memory Effect of Activated Mg–Al Hydrotalcite: InSitu XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction. *Wiley-VCH, Weinheim, Chemistry Europa Journal*, 13, 870 – 878, 2007.
- SHELDON, R.; BEKKUM, A. H. van. “Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis”, 2 ed. Weinheim: *Wiley-VCH*, c.7, p. 316 e 328, 2001.
- SHUMAKER, J. L. *et al.* Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, v. 82, n. 1-2, p. 120-130, 2008.
- TRAKARNPRUK, W.; PORNTANGJITLIKIT, S. Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. *Renewable Energy*, v. 33, n. 7, p. 1558-1563, 2008.
- VERZIU, M.; FLOREA, M.; SIMON, S.; SIOMON, V.; FILIP, P.; PARVULESCU, V. I. e HARDACRE, C. Transesterification of vegetable oils on basic large mesoporous

- alumina supported alkaline fluorides-Evidences of the nature of the active site and catalytic performances. *Journal of Catalysis*, v. 263, n. 1, p. 56-66, 2009.
- WENDHAUSEN, P. A. P.; RODRIGUES, G. V. e MARCHETTO, O. “Análises térmicas.” Apostila da disciplina: Caracterização de Materiais III. Universidade Federal de Santa Catarina, Engenharia de Materiais, 2006.
- WANG, Y.; WEI HAN, X.; JI, A.; SHI, L.Y. e HAYASHI, S. Basicity of potassium-salt modified hydrotalcite studied by H-1 MAS NMR using pyrrole as a probe molecule. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 77, n. 2-3, p. 139-145, 2005.
- YAN, S.; DIMAGGIO, C.; MOHAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S.O. e SIMON Ng, K. Y. Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. *Topics in Catalysis*, v. 53, n. 11, p. 721-736, 2010.
- XIE, W. L, PENG, H., CHEN, L. G. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 300, p.67–74, 2006.
- ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W. e AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*, v. 90, n. 6, p. 770-777, 2009.

APÊNDICES

A – IDENTIFICAÇÃO DOS CATALISADORES

Tabela A.1 – Nomenclatura das amostras preliminares sintetizadas com diferentes metais alcalinos com tempo de envelhecimento de um dia

Amostras precursoras*	Amostras tratadas a 500 °C	Mg:Al (nominal)	Descrição
HT2-1	HTTa2-1	2:1	Hidrotalcita sem fonte de carbonato e seu respectivo óxido
2NaHT2-1	2NaHTTa2-1	2:1	Hidrotalcita com Na ₂ CO ₃ e seu respectivo óxido
2KHT2-1	2KHTTa2-1	2:1	Hidrotalcita com K ₂ CO ₃ e seu respectivo óxido
2KHT3-1	2KHTTa3-1	3:1	Hidrotalcita com K ₂ CO ₃ e seu respectivo óxido

*Condições de síntese: 90°C sob agitação por 18h envelhecidas por 24h.

Tabela A.2 – Nomenclatura de todas as amostras do tipo hidrotalcita sintetizadas

Amostras* tratadas a 500 °C	Mg:Al (nominal)	Descrição
HTTa-NH ₄	3:1	Hidrotalcita termoativada com (NH ₄) ₂ CO ₃ , t _{env} = 3 dias
2KHTTa-NH ₄	3:1	Idem anterior sob impregnação de 2% de K ⁺
5KHTTa-NH ₄	3:1	Idem HTTa-NH ₄ sob impregnação de 5% de K ⁺
10KHTTa-NH ₄	3:1	Idem HTTa-NH ₄ sob impregnação de 10% de K ⁺
2KHTTa2-1	2:1	Hidrotalcita termoativada com K ₂ CO ₃ a t _{env} = 1 dia
2KHTTa3-1	3:1	Hidrotalcita termoativada com K ₂ CO ₃ a t _{env} = 1 dia
2KHTTa2-3	2:1	Hidrotalcita termoativada com K ₂ CO ₃ a t _{env} = 3 dias
2KHTTa3-3	3:1	Hidrotalcita termoativada com K ₂ CO ₃ a t _{env} = 3 dias

*Condições de síntese do precursor: 90°C sob agitação por 18h envelhecidas no mesmo tempo (t_{env}) especificado em cada amostra.

B – ILUSTRAÇÕES DAS ETAPAS DE SÍNTESE DOS CATALISADORES**B1. SOL-GEL**

Etapa 1 - Sistema reacional otimizado: fase inicial com solução etanólica de ATB (1:0,01) e adição da água pré-aquecida a 90°C



Etapa 2 - Sistema reacional otimizado: fase de adição $Mg(OCH_3)_2$ resfriado a 60°C



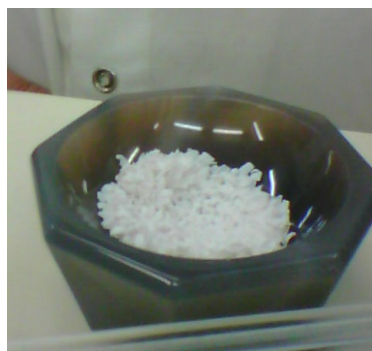
Etapa 3 - Fase sol: após à adição ou não de fonte de carbonato passado as 18h



Etapa 4 - Fase gel sob envelhecimento de 1 ou 3 dias a T_{amb} .

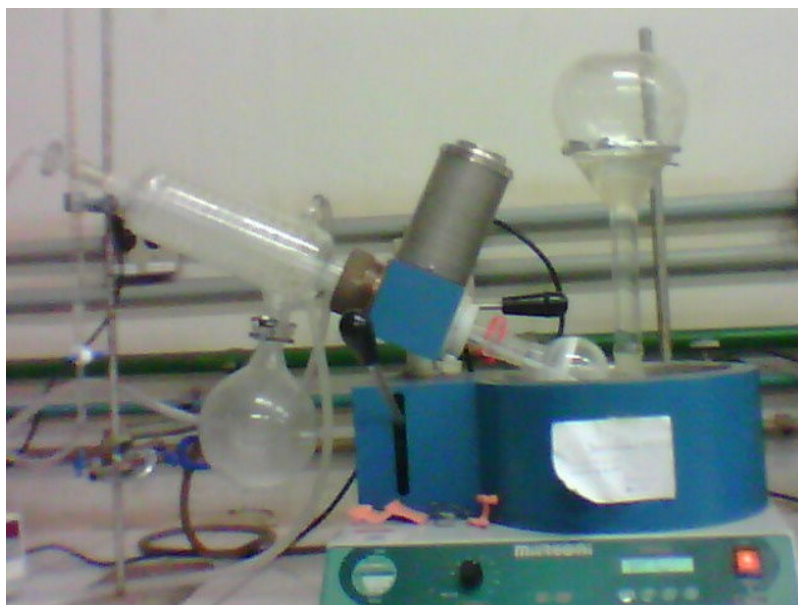


Etapa 5 – Material seco em estufa após aquecimento de 100°C por 2h



Etapa 6 - Material pronto para moagem e peneirado a 100 mesh

B2. IMPREGNAÇÃO POR VIA ÚMIDA INCIPIENTE



Etapa única – Fase de adição da solução etanólica de acetato de potássio aos suportes: HTTa-NH₄ e Al₂O₃

C – FLUXOGRAMA-RESUMO DOS CATALISADORES SINTETIZADOS

