

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Hidróxidos duplos lamelares aplicados à obtenção de biodiesel

Aline Araújo Alves

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, agosto de 2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ALINE ARAÚJO ALVES

**HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES APLICADOS À OBTENÇÃO DE
BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo
Co-orientadora: Prof. Dra. Anne Michelle Garrido Pedrosa

NATAL, RN

2009

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Setorial de Química

Alves, Aline Araújo.

Hidróxidos duplos lamelares aplicados à obtenção de biodiesel / Aline Araújo
Alves. Natal, RN, 2009.
110 f.

Orientador: Antonio Souza de Araújo.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Catalisador - seletividade – Dissertação. 2. Hidróxidos Duplos Lamelares - Dissertação. 3. Biodiesel - Dissertação. 4. Transesterificação – Dissertação. 5. Termogravimetria – Dissertação. 6. Cromatografia - Dissertação I. Araújo, Antonio Souza de. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UFRN/BSE- Química

CDU 542.973

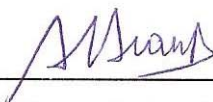
ALINE ARAUJO ALVES

**HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES APLICADOS À OBTENÇÃO DE
BIODIESEL**

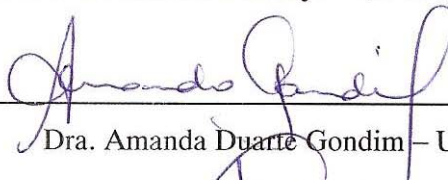
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 14 de agosto de 2009.

Comissão Examinadora:



Dr. Antonio Souza de Araujo – UFRN (orientador)



Dra. Amanda Duarte Gondim – UFRN



Dr. Luiz Di Souza – UERN

Aos meus queridos pais *Francisco Alves* e *Josefa Araújo Alves*, por todo carinho e confiança depositado em mim, para que um dia fosse possível a realização de um sonho. A minha irmãzinha *Alane*, pelo amor, companheirismo e paciência. DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter dado toda a fortaleza, paz e tranqüilidade no decorrer dessa caminhada de aprendizagem e realização profissional. Agradeço por ter me dado o DOM DAVIDA e por ter me guiado ‘pelo mão’ em minhas escolhas e decisões.

Ao meu noivo, Luiz Henrique, pelos momentos em que vibrou comigo pelas vitórias alcançadas e pelas vezes em que teve de aceitar minha ausência em prol do meu aperfeiçoamento profissional.

Ao meu orientador, o professor Antonio, por toda disponibilidade, paciência e ânimo por mim oferecidos durante todo esse período. Obrigado!

Ao Programa de Pós-graduação em Química da UFRN (PPGQ), especialmente ao coordenador Prof. Antonio e a funcionária Gisele pela oportunidade e apoio durante a realização deste trabalho.

Aos professores, meus mestres e orientadores nessa conquista por uma formação acadêmica sólida e inovadora, em especial a Ótom, Humberto, Ademir, Nedja, Tereza Neuma e Marta Costa por toda paciência, presteza, humanidade e carinho com que sempre me trataram.

Aos amigos do Laboratório de Catálise e Petroquímica – LCP, o meu ‘muito obrigada’ por todo conhecimento compartilhado dentro do laboratório, a Stevie, Késia, Ana Cláudia, Ricardo, Vinícius, João Paulo, Marcílio, Regineide, Mirna, Larissa, Geraldo, Maria (Dedéia), pelos momentos bons que vivemos, por todo apoio e amizade.

Especialmente a **Edjane, Marcela, Luzia Patrícia, Anne Gabriella**, por sempre ter tido paciência, amizade, compreensão e carinho para comigo, pelos momentos de alegrias que vivemos, pelas descobertas que fizemos, enfim: Muito Obrigada!

Ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes – LCL, pelo apoio técnico, pela presteza e rapidez com que realizaram as análises de minhas amostras. Agradeço especialmente a Amanda, pelas análises cromatográficas, a Fabíola, Mariana e Camila pelas análises físico-químicas dos óleos. Agradeço ao coordenador do laboratório, professor Valter José Fernandes Junior, por todos os esclarecimentos e por todo carinho.

Ao amigos Artejose e Érico, do Laboratório Institucional da UFRN, pela realização das análises de Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura.

A Finep, CNPq, CAPES e PETROBRAS, pelo apoio financeiro e técnico durante toda realização desse projeto.

*“Tantas vezes pensamos ter chegado.
Tantas vezes é preciso ir além.”*

(Fernando Pessoa)

RESUMO

Neste trabalho, hidróxidos duplos lamelares tipo hidrotalcita foram sintetizados, caracterizados e testados como catalisadores heterogêneos básicos para a produção de biodiesel por transesterificação de óleo de girassol com metanol. A síntese dos materiais de hidróxidos duplos lamelares (HDLs) procedeu-se pelo método de co-precipitação, a partir de nitratos de magnésio e de alumínio, carbonato de sódio e hidróxido de sódio. Os materiais foram submetidos à variação na proporção química, que equivale à quantidade de íons Mg^{2+} substituídos por Al^{3+} . Essa variação afeta as propriedades físico-químicas do material. A razão molar variou na proporção de 1:1 e 3:1 de magnésio/alumínio, estando seus valores entre 0,2 e 0,33. Realizou-se um estudo de impregnação de iodeto de potássio na estrutura dos HDLs, a fim de verificar se ocorre um aumento da basicidade nesses materiais. Os catalisadores obtidos foram calcinados à 550 °C e caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios X (MEV/EDS), análise termogravimétrica (TG) e teste de basicidade. A reação de transesterificação foi realizada refluxando-se uma mistura de metanol e óleo de girassol com uma razão molar de 15:1, tempo de reação de 4h e uma concentração de 2% em massa de catalisador. A caracterização físico-química do óleo de girassol e dos biodieseis obtidos através da rota metílica apresentou-se de acordo com as normas da NBR, EN, ASTM. Realizaram-se também as caracterizações cromatográficas e termogravimétricas dos biocombustíveis obtidos. Os resultados das análises cromatográficas mostraram que os catalisadores foram eficientes na conversão de óleo vegetal em biodiesel, em especial o tipo hidrotalcita KI-HDL-R1, com uma conversão de 99,2%, indicando a forte influência da composição química do material, particularmente com a presença do iodeto de potássio na estrutura do catalisador.

Palavras-chave: Catalisador. Hidróxidos Duplos Lamelares. Biodiesel. Transesterificação. Termogravimetria. Cromatografia.

ABSTRACT

In this paper, the Layered Double Hydroxides (LDH's) type hydrotalcite were synthesized, characterized and tested as basic heterogeneous catalysts for the production of biodiesel by transesterification of sunflower oil with methanol. The synthesis of materials Layered Double Hydroxides (LDH's) by co-precipitation method from nitrates of magnesium and aluminum, and sodium carbonate. The materials were submitted to the variation in chemical composition, which is the amount of Mg^{2+} ions replaced by Al^{3+} . This variation affects the characteristic physico-chemical and reaction the solid. The molar ratio varied in the range of 1:1 and 3:1 magnesium / aluminum, and their values between 0.2 and 0.33. This study aims to evaluate the influence of variation of molar ratio of mixed oxides derived from LDH's and the influence of impregnation of a material with catalytic activity, the KI, the rate of conversion of sunflower oil into methyl esters (biodiesel) through transesterification by heterogeneous catalysis. The catalysts were calcined at 550 ° C and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy of X-ray (SEM / EDS), thermogravimetric analysis (TG) and test basicity. The transesterification reaction was performed for reflux is a mixture of sunflower oil and methanol with a molar ratio of 15:1, a reaction time of 4h and a catalyst concentration of 2% by weight. The physical-chemical characterization of sunflower oil and biodiesel obtained by the route methyl submitted according NBR, EN, ASTM. Subsequently, it was with the chromatographic and thermogravimetric characterizations of oils. The results of chromatographic analysis showed that the catalysts were effective in converting vegetable oil into biodiesel, in particular the type hydrotalcite KI-HDL-R1, with a conversion of 99.2%, indicating the strong influence of the chemical composition of the material, in special due to presence of potassium in the structure of the catalyst.

Keywords: Catalysts. Hydroxides Doubles Layered. Biodiesel. Transesterification. Thermogravimetry. Chromatography.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 3.1	Esquema do Ciclo do Carbono.....	22
Figura 3.2	Esquema de funcionamento do efeito estufa.....	23
Figura 3.3	Distribuição de oleaginosas de acordo com as várias regiões brasileiras.....	25
Figura 3.4	Reservas provadas de petróleo (bilhões barris).....	26
Figura 3.5	Exemplos de ácidos graxos de ocorrência natural.....	28
Figura 3.6	Formação de um triacilglicerídeo a partir da glicerina e dos ácidos graxos.....	29
Figura 3.7	Estrutura química de biodiesel metílico e etílico.....	34
Figura 3.8	Oleaginosas como fonte de biocombustíveis.....	35
Figura 3.9	(a) Matriz energética brasileira no ano de 2005 e (b) Oferta de energia no mundo no ano de 2003.....	36
Figura 3.10	Modelo ilustrativo da reação geral de transesterificação.....	40
Figura 3.11	Mecanismo simplificado da transesterificação metílica do óleo de girassol. a) conversão do triglicerídeo em éster, com formação do intermediário de diglicerídeo; b) conversão do intermediário de diglicerídeo em éster, com formação de monoglicerídeo; c) conversão completa de triglicerídeo em éster e formação de glicerina.....	40
Figura 3.12	Flor, semente e óleo de girassol (<i>Helianthus annuus L.</i>).....	45
Figura 3.13	Conversão do butirato de etila através da transesterificação metílica.....	48
Figura 3.14	Curva da evolução da conversão da transesterificação metílica do óleo de girassol	49
Figura 3.15	Modelo da estrutura cristalina para o HDL.....	52
Figura 3.16	Estrutura de (a) Brucita $Mg(OH)_2$, os cátions Mg^{+2} ocupam os centros dos octaedros, que compartilham arestas, cujos vértices são ocupados por ânions hidroxilas; (b) material do tipo hidrotalcita onde os centros dos octaedros são ocupados por cátions di e trivalentes, os vértices são ocupados por ânions hidroxilas e entre as camadas estão localizados os ânions interlamelares e a água.. ..	52

Figura 3.17	Métodos empregados para substituição do ânion interlamelar: (A) troca iônica em solução; (B) troca iônica com protonação do ânion interlamelar do precursor; (C) regeneração do precursor calcinado.....	56
Figura 3.18	Esquema representativo para formulação da lei de Bragg.....	61
Figura 3.19	Coluna Capilar usado em cromatografia gasosa.....	66
Figura 3.21	Esquemas de um detector FID.....	68

Capítulo 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Figura 4.1	Fluxograma de preparação do precursor HDL.....	70
Figura 4.2	Fluxograma do método de impregnação do KI nos HDLs.....	71
Figura 4.3	Sistema utilizado para a reação de transesterificação.....	73
Figura 4.4	Curva de calibração para determinação de enxofre total.....	75

Capítulo 5 – DISCUSSÕES E RESULTADOS

Figura 5.1	Difratograma de raios X típico de hidrotalcita. (A) não calcinada; (B) calcinada.....	78
Figura 5.2	Difratogramas das estruturas cristalinas do HDL-R1 e HDL-R3....	79
Figura 5.3	Difratograma das estruturas de KI-HDL-R1 e KI-HDL-R3.....	80
Figura 5.4	Difratograma das estruturas do HDL-R1 com e sem KI impregnado	81
Figura 5.5	Difratograma das estruturas de HDL-R3 com e sem KI impregnado.....	81
Figura 5.6	Curvas TG/DTG do HDL-R1.....	82
Figura 5.7	Curvas TG/DTG do HDL-R3.....	83
Figura 5.8	Curvas TG/DTG do KI-HDL-R1.....	84
Figura 5.9	Curvas TG/DTG do KI-HDL-R3.....	85
Figura 5.10	Microfotografias do HDL-R1 não calcinado. a)5000x; b)2500x; c)900x.....	86
Figura 5.11	Microfotografias do HDL-R1 calcinado a 550 °C. a) 2500x; b)5000x; c) 800x. As setas indicam as lamelas formadas.....	87
Figura 5.12	Espectro de EDS do HDL-R1, amostra calcinada (a) e amostra não calcinada (b).....	88
Figura 5.13	Curvas TG do óleo de girassol e dos biodieseis obtidos com os diferentes catalisadores derivados dos HDLs.....	92

Figura 5.14	Curvas DTG do óleo de girassol e dos biodieseis obtidos com os diferentes catalisadores derivados dos HDLs.....	93
Figura 5.15	Cromatograma do Biodiesel sintetizado usando o catalisador HDL-R1.....	94
Figura 5.16	Cromatograma do Biodiesel sintetizado usando o catalisador KI-HDL-R1.....	95
Figura 5.17	Cromatograma do Biodiesel sintetizado usando o catalisador HDL-R3.....	96
Figura 5.18	Cromatograma do Biodiesel sintetizado usando o catalisador KI-HDL-R3.....	97

LISTA DE TABELAS

Capítulo 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 3.1	Principais ácidos graxos conhecidos na natureza.....	30
Tabela 3.2	Características de oleaginosas com potencial para produção de biodiesel.....	31
Fluxograma 1.1	Cronograma Nacional Evolutivo do percentual de biodiesel adicionado no óleo diesel para as misturas Bx....	33
Tabela 3.3	Custos da poluição evitados com o uso de biodiesel.....	33
Quadro 3.1	Vantagens e Desvantagens do uso de Metanol ou Etanol na produção do Biodiesel.....	42
Tabela 3.4	Efeito do tipo de precursor na atividade catalítica.....	59

Capítulo 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Tabela 4.1	Condições operacionais empregadas nas análises de CG.....	77
-------------------	---	----

Capítulo 5 – DISCUSSÕES E RESULTADOS

Tabela 5.1	Valores referentes às perdas de massa (%) correspondentes a HDL-R1.....	82
Tabela 5.2	Valores referentes às perdas de massa (%) correspondentes a HDL-R3.....	83
Tabela 5.3	Valores referentes às perdas de massa (%) correspondentes a KI-HDL-R1.....	84
Tabela 5.4	Valores referentes às perdas de massa (%) correspondentes a KI-HDL-R3.....	85
Tabela 5.5	Composição química média em percentual de massa obtida pela técnica de EDS dos HDL-R1 calcinado e HDL-R1 não calcinado.....	88
Tabela 5.6	Basicidade dos catalisadores.....	89
Tabela 5.7	Características físico-químicas do óleo de girassol e dos biodieseis obtidos com os diferentes catalisadores.....	91
Tabela 5.8	Intervalo de temperatura (ΔT), temperatura do pico máximo (T_m), perda de massa e massa residual correspondente às curvas TG/DTG das amostras de biodiesel.....	93
Tabela 5.9	Composição dos principais ésteres metílicos do biodiesel de girassol.....	98
Tabela 5.10	Comparação entre os resultados da cromatografia e termogravimetria.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS

PAH	Hidrocarbonetos Poli-Aromáticos
HDL	Hidróxidos Duplos Lamelares
HT	Hidrotalcitas
KI	Iodeto de Potássio
KNO ₃	Nitrato de Potássio
Al ₂ O ₃	Alumina
DRX	Difração de Raios X
TG/DTG	Análise Termogravimétrica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X
ONU	Organização das Nações Unidas
MDL	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
PROÁLCOOL	Programa nacional para a utilização do etanol obtido a partir da cana de açúcar
PNPB	Programa Nacional de Produção de Biodiesel
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
B100	Biodiesel puro
B2	2% de Biodiesel adicionado ao Diesel Mineral
B5	5% de Biodiesel adicionado ao Diesel Mineral
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
NBB	National Biodiesel Board
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
ISO	International Organization for Standardization
CEN	Comité Européen de Normalisation
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
EN	Normas Européias
KOH	Hidróxido de Potássio
NaOH	Hidróxido de Sódio

MDA	Ministério do Desenvolvimento Agrário
IFP	Instituto Francês de Petróleo
Mg(OH) ₂	Mineral tipo Brucita ou Hidróxido de magnésio
Al(OH) ₃	Mineral tipo Gibsita ou Hidróxido de alumínio
CGS	Cromatografia Gás – Sólido
CGL	Cromatografia Gás - Líquida
FID	Flame Ionization detector
FAME	Fatty Acid Methyl Esters

NOMENCLATURA ADOTADA PARA IDENTIFICAÇÃO DOS CATALISADORES E DOS BODIESEIS OBTIDOS

HDL-R1:	Hidróxido Duplo Lamelar com a razão 1:1 de Mg:Al (Magnésio:Alumínio).
HDL-R3:	Hidróxido Duplo Lamelar com a razão 3:1 de Mg:Al (Magnésio:Alumínio).
KI-HDL-R1:	Hidróxido Duplo Lamelar com a razão 1:1 de Mg:Al (Magnésio:Alumínio) e impregnado com KI (Iodeto de Potássio).
KI-HDL-R3:	Hidróxido Duplo Lamelar com a razão 3:1 de Mg:Al (Magnésio:Alumínio) e impregnado com KI (Iodeto de Potássio).
Bio-HDL-R1:	Biodiesel obtido pela catálise com Hidróxido Duplo Lamelar com a razão 1:1 de Mg:Al (Magnésio:Alumínio).
Bio-HDL-R3:	Biodiesel obtido pela catálise com Hidróxido Duplo Lamelar com a razão 3:1 de Mg:Al (Magnésio:Alumínio).
Bio-KI-HDL-R1:	Biodiesel sintetizado pelo catalisador Hidróxido Duplo Lamelar com a razão 1:1 de Mg:Al (Magnésio:Alumínio) e impregnado com KI (Iodeto de Potássio).
Bio-KI-HDL-R3:	Biodiesel sintetizado pelo catalisador Hidróxido Duplo Lamelar com a razão 3:1 de Mg:Al (Magnésio:Alumínio) e impregnado com KI (Iodeto de Potássio).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVO.....	22
2.1	OBJETIVO GERAL	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1	ASPECTOS AMBIENTAIS.....	21
3.2	ENERGIAS RENOVÁVEIS.....	23
3.3	BIOCOMBUSTÍVEIS.....	25
3.3.1	Óleos Vegetais.....	27
3.3.2	Biodiesel.....	31
3.3.2.1	Qualidade do Biodiesel.....	36
3.4	PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BODIESEL.....	39
3.4.1	Reação de Transesterificação.....	39
3.5	ÓLEO DE GIRASSOL.....	43
3.6	CATÁLISE.....	45
3.6.1	Catálise Homogênea e Heterogênea.....	46
3.6.2	Catalisadores.....	50
3.7	HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs).....	51
3.7.1	Impregnação com Iodeto de Potássio - KI	58
3.8	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	60
3.8.1	Difração de Raios X (DRX)	60
3.8.2	Termogravimetria (TG/DTG)	62
3.8.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	63
3.8.4	Teste de Basicidade	64
3.8.5	Cromatografia Gasosa (CG)	65
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	69
4.1	SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs) E IMPREGNAÇÃO COM IODETO DE POTÁSSIO (KI)	69
4.1.1	Reagentes	69
4.1.2	Síntese dos HDLs	70
4.1.3	Impregnação dos HDLs com KI	71
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES HDLs	71
4.3	ATIVIDADE CATALÍTICA	73

4.3.1	Reação de Transesterificação	73
4.3.2	Análise dos Biocombustíveis	73
5	DISCUSSÕES E RESULTADOS	78
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES HDLs	78
5.1.1	Difração de Raios X (DRX)	78
5.1.2	Termogravimetria (TG/DTG)	81
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	85
5.1.4	Teste de Basicidade	88
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS	89
5.2.1	Caracterização Físico-Química dos Óleos	89
5.2.2	Termogravimetria (TG/DTG)	91
5.2.3	Cromatografia Gasosa (CG)	94
6	CONCLUSÕES	100
	REFERÊNCIAS	102

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a preservação do meio ambiente aliada às perspectivas de esgotamento das fontes de energia obtidas dos combustíveis fósseis tem impulsionado a sociedade e a indústria a desenvolver combustíveis alternativos a partir de recursos renováveis e processos ambientalmente corretos.

O biodiesel, uma mistura de ésteres de ácidos graxos obtida pela transesterificação catalítica de óleos vegetais com álcoois de cadeias curta (metanol ou etanol) é um combustível alternativo interessante, uma vez que possui propriedades similares às do diesel obtido a partir do petróleo, tais como índice de cetano, conteúdo energético e viscosidade, podendo, portanto, ser utilizado em motores do ciclo diesel. Além disso, a sua mistura ao diesel de petróleo trás vantagens, tanto do ponto de vista da performance dos motores pois melhora a lubricidade e o índice de cetano, quanto do ponto de vista ambiental, uma vez que ele é praticamente isento de enxofre, não é tóxico, é biodegradável, sendo ainda menores as emissões de partículas poluentes, hidrocarbonetos, monóxido de carbono e PAH (hidrocarbonetos poli-aromáticos) (SOUZA et al., 2003).

De acordo com a legislação brasileira, o uso do biodiesel misturado ao diesel na proporção de 2% de biodiesel no diesel mineral (B2) tinha sido utilizado com autorização desde de 2005 e, esse teor passou a ser obrigatório a partir de 2008. A partir de 1º de julho de 2009, passa a ser obrigatória a mistura de 4% de biodiesel em todo óleo diesel consumido no Brasil (ANP, 2009). Uma proporção de 5% (B5) passará a ser obrigatória em 2010 e está ainda prevista alteração deste teor para 8%. É preciso então, para atender a futura demanda de consumo do biodiesel, que se tenha otimizado seu processo de obtenção, diminuindo os custos operacionais e aumentando a qualidade do produto, dados coletados do Ministério do Meio Ambiente – MMA e Ministério de Minas e Energia – MME. (MMA, 2006; MME, 2005).

Nos últimos anos, reações de transesterificação metílica de óleos vegetais catalisadas por bases tem sido objeto de pesquisas, por levarem à formação de ésteres metílicos de ácidos graxos que podem ser aproveitados comercialmente como matéria prima para a produção de ésteres isopropílicos e álcoois graxos, como precursores para a produção de surfactantes não iônicos biodegradáveis (alcanolamidas e alquilglicosídeos) e como biodiesel (SCHUCHARDT et al., 1998). Guarieiro et al. (2005) publicaram recentemente um trabalho de revisão a respeito dos diferentes sistemas catalíticos heterogêneos empregados em

processos de transesterificação. Nestes sistemas foram citados como catalisadores heterogêneos, dentre outros as guanidinas suportadas sobre polímeros orgânicos e os compostos metálicos alcalinos.

Embora as reações de transesterificação metálica se processem em condições reacionais brandas, mesmo em escala industrial, quando catalisadas por hidróxidos de sódio ou potássio, existe uma forte tendência à substituição dos catalisadores homogêneos por heterogêneos. Este procedimento visa atender a uma demanda por processos químicos menos poluentes e mais seletivos cuja necessidade se destaca devido à recente preocupação com a questão ambiental. Os processos catalíticos heterogêneos oferecem inúmeras vantagens sobre os homogêneos clássicos, tais como: pouca ou nenhuma corrosão, fácil separação, poucos problemas com rejeitos, fácil manuseio e possibilidade de reutilização. Além disso, o uso de catalisadores heterogêneos reduz a ocorrência de reações indesejáveis de saponificação e permite uma simplificação e redução dos custos dos processos pela diminuição do número de operações associadas. Em contraste, sabe-se que os processos atuais de transesterificação via catálise heterogênea necessitam de condições reacionais mais severas, como por exemplo, altas temperaturas a fim de tornar a reação mais rápida (com menor tempo de síntese) e mais competitiva com o processo homogêneo (O BIODIESEL..., 2008).

Os catalisadores heterogêneos mais estudados para a transesterificação são os óxidos metálicos, entretanto estes apresentam problemas devido a sua fácil carbonatação e sua lixiviação parcial no meio de reação. Dentre os óxidos metálicos básicos, a aplicação dos derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL) vem sendo extensivamente estudada em diferentes sistemas catalíticos (CAVANI et al., 1991). Neste contexto, os sítios básicos calcinados de hidrotalcitas a base de magnésio e alumínio exibem forças suficientes, ou seja, força catalítica, para serem aplicados em reações de transesterificação (CORMA, 1997).

Os Hidróxidos Duplos Lamelares do tipo hidrotalcita, conhecidas como argilas aniônicas, são materiais multifuncionais que são largamente utilizados como precursores de óxidos mistos para diversas aplicações catalíticas. A composição química geral desses compostos é formada por cátions bivalentes e trivalentes e de um ânion de compensação ocupando a estrutura interlamelar (BRATERMAN et al., 2004). Na hidrotalcita, parte dos cátions Mg^{2+} são substituídos por cátions Al^{3+} conferindo um excesso de carga positiva às lamelas, que é compensada pelos ânions CO_3^{2-} situado entre as lamelas. O caráter básico pode ser variado por modificações da razão molar de cátions Mg^{2+}/Al^{3+} (CAVANI et al., 1991). O tratamento térmico destes compostos acima de 200 °C resulta na formação de óxidos mistos com alta área superficial através da condensação das hidroxilas e da decomposição dos ânions

de compensação. Os óxidos metálicos obtidos têm sido estudados como catalisadores básicos para reações de transesterificação, pois apresentam vantagens, tais como: a síntese é de baixo custo, pois usa reagentes comuns, requer pouco tempo de preparo dos materiais e baixo investimento operacional, pois não faz uso de equipamentos sofisticados.

Esse trabalho objetiva sintetizar, caracterizar e avaliar a influência da variação da razão molar dos óxidos mistos derivados dos hidróxidos duplos lamelares, assim como a influência da sua impregnação com o iodeto de potássio (KI), na taxa de conversão do óleo de girassol em ésteres metílicos (biodiesel) através da transesterificação via catálise heterogênea, bem como caracterizar o biodiesel produzido via análise de parâmetros físico-químicos padronizados. O critério de escolha do óleo vegetal levou em consideração sua produção nas regiões brasileiras como também a qualidade inicial do óleo (refere-se a baixos valores de ácidos graxos livres e umidade) dessa forma, escolheu-se o óleo de girassol para a transesterificação (MA ; HANNA, 1999). O intuito da impregnação do KI nas hidrotalcitas de diferentes razões (Mg^{2+}/Al^{3+}) está relacionado aos prováveis sítios básicos que são gerados após a calcinação dos catalisadores impregnados, devido à fácil decomposição térmica do KI em óxido de potássio, funcionando como um facilitador para aumentar os sítios básicos necessários para a reação de transesterificação.

As caracterizações desses materiais foram realizadas por Difração de raios X (DRX), determinação do índice de basicidade (via teste titulométrico com biftalato de potássio), Termogravimetria (TG/DTG) e análise de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (MEV/EDS). A caracterização do biocombustível foi estudada a partir dos parâmetros físico-químicos: viscosidade cinemática, índice de acidez, enxofre total.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho é estudar a síntese de hidróxidos duplos lamelares modificados, tipo hidrotalcita, sua aplicação como catalisador heterogêneo básico para a reação de transesterificação do óleo de girassol em biodiesel, avaliar o efeito do aumento da atividade catalítica dos HDLs quando impregnado um material a base de iodeto de potássio e caracterizar os biodieseis obtidos via termogravimetria e cromatografia.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e obter óxidos mistos, derivados do HDL, por calcinação;
- Caracterizar os catalisadores de HDL;
- Avaliar o HDL como catalisador para a obtenção de biodiesel por transesterificação;
- Avaliar o efeito da impregnação de iodeto de potássio (KI) na estrutura do HDL no que diz respeito a sua basicidade;
- Avaliar a atividade catalítica dos materiais com e sem KI na estrutura;
- Caracterizar o biodiesel obtido;
- Avaliar a termogravimetria como método qualitativo semi-quantitativo do grau de conversão dos triglicerídeos em ésteres (biodiesel);
- Avaliar a taxa de conversão de óleo vegetal em biodiesel, por cromatografia a gás, para todos os catalisadores.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ASPECTOS AMBIENTAIS

As questões relativas a mudanças climáticas, tais como, o aquecimento global e o efeito estufa passaram a ocupar lugar de destaque no rol das ameaças ambientais que mais colocam em risco a integridade do planeta. Desde então, a cada ano evidências científicas cada vez mais fortes indicam que são as atividades humanas, decorrentes do modelo de produção em vigor, os fatores mais decisivos para o agravamento da situação ambiental (BARAL; GUHA, 2004).

O efeito estufa é um dos principais riscos ambientais que o nosso planeta enfrenta, o qual está intimamente associado ao consumo de energias fósseis e ao desequilíbrio do ciclo do carbono no mundo (**Figura 3.1**). Vários gases que existem naturalmente na atmosfera, quando emitidos em excesso, intensificam o efeito estufa. Os gases metano (CH₄), óxido nitroso (NO₂), hidrofluorcarbonos (HFCs) e dióxido de carbono (CO₂), atualmente, são os que mais contribuem para o incremento do problema e destruição da camada de ozônio (O₃), que protege o planeta. Devido ao aumento da concentração desses gases, o efeito estufa vem se agravando e trazendo consigo a elevação da temperatura média global do planeta, a qual sofreu um acréscimo de 0,6 °C no século XX. Conseqüências drásticas são esperadas com esse aquecimento, como a fusão das calotas polares, aumento do nível médio dos oceanos, propagação de doenças tropicais, migração e extinção da biodiversidade. Esses efeitos, provocados por um possível aumento da temperatura média da Terra, tem levado a comunidade científica e os governos a tomarem providências que evitem essa catástrofe (BAIRD, 2002; BANNAYAN et al., 2005).

A concentração atmosférica do dióxido de carbono, metano e outros gases de efeito estufa vêm aumentando vertiginosamente durante os últimos cem anos. Dessa forma, uma atenção especial tem sido dedicada a esses gases, uma vez que o volume de suas emissões para a atmosfera representa algo em torno de 55% do total das emissões e o tempo de sua permanência é de pelo menos 10 décadas (BAIRD, 2002; CARCAILLET et al., 2002 apud GALVÃO, 2007).

Os gases efeito estufa distribuídos na atmosfera agem como a cobertura de uma estufa sobre o planeta, permitindo a passagem da radiação solar, mas evitando a liberação da radiação infravermelha emitida pela Terra (**Figura 3.2**).

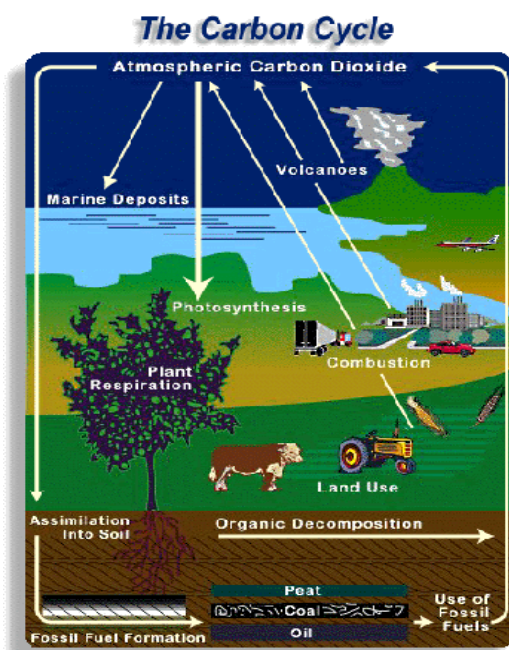


Figura 3.1 – Esquema do Ciclo do Carbono.

O dióxido de carbono representa em torno de 0,03% do volume atmosférico da terra. Entretanto, nos últimos anos, devido à destruição de florestas tropicais e, principalmente, a combustão de combustíveis fósseis (petróleo, gás e carvão), a concentração desse gás na atmosfera tem aumentado cerca de 0,4% ao ano, potencializando, assim, o aquecimento global, além da poluição do ar e da degradação dos ecossistemas (RAGHUVANSHI et al., 2006 apud GALVÃO, 2007; SILVEIRA et al., 2005; WIHERSAARI, 2005).

Um dos principais problemas do uso de combustíveis fósseis no século XXI diz respeito às emissões de CO₂ resultantes de sua combustão. Desde a revolução industrial, a taxa de emissão de CO₂ sobe em relação direta com o crescimento do uso de energia comercial, já que grande parte desta tem como fonte o emprego de combustíveis fósseis (BAIRD, 2002).

A preocupação com o meio ambiente levou os países da Organização das Nações Unidas (ONU) a assinarem um acordo que estipulasse o controle sobre as intervenções humanas no clima. Dessa forma, surgiu o Protocolo de Kyoto, em 1997, o qual estabelece

metas de controle dos gases causadores do efeito estufa que são os principais responsáveis pelo aumento de gases nocivos à atmosfera (CEOTTO, 2005).



Figura 3.2 – Esquema de funcionamento do efeito estufa.

O Protocolo obriga 39 países desenvolvidos a deixar, no período de 2008 a 2012, a emissão de dióxido de carbono e outros gases nocivos 5,2% menor do que o índice global registrado em 1990. Entretanto, caso seja impossível atingir as metas impostas e, afim de não comprometer a economia desses países, o protocolo estabelece a possibilidade de compra de “créditos de carbono” em outras nações que possuam projetos de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL). Nesse contexto, o Brasil surge como um mercado bastante promissor em virtude de sua alta oferta de fontes renováveis.

3.2 ENERGIAS RENOVÁVEIS

A maior parte de toda energia consumida no mundo deriva do petróleo, do carvão e do gás natural, que correspondem a, aproximadamente, 80% de toda energia primária consumida. Essas fontes, além de serem limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, provocam

sérios efeitos negativos ao meio ambiente, intensificando, assim, a busca por fontes de energias renováveis (FERRARI et al., 2005; GOLDEMBERG, 2004 apud GALVÃO, 2007).

As energias provenientes de fontes renováveis são hoje uma alternativa promissora frente às energias oriundas de fontes fósseis, por permitirem um fornecimento de energia sustentável, um menor impacto ambiental (menor quantidade de enxofre e nitrogênio) e uma redução na dependência de combustíveis fósseis (BAIRD, 2002; DORIAN et al., 2006; PETERSON et al., 1991; WIHERSAARI, 2005).

A presença de fontes renováveis na matriz energética do Brasil é bastante significativa, principalmente a hidroeletricidade e a biomassa, em que essa última representa a principal alternativa de substituição frente ao petróleo (BAIRD, 2002).

A biomassa tem atraído muita atenção nestas últimas décadas por se tratar de uma fonte de energia renovável e por seu uso sustentável não provocar danos ao meio ambiente. Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais têm sido priorizados por representarem uma alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infra-estrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas aos problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução (RAMOS et al., 2003).

A conversão de biomassa em energia envolve, basicamente, dois processos tecnológicos: termoquímico e bioquímico/biológico. A conversão termoquímica envolve os processos de combustão, pirólise, gaseificação e liquefação, enquanto que a biológica relaciona os processos de digestão (produção de bio-gás, mistura de metano e dióxido de carbono) e fermentação (produção de etanol) (MCKENDRY, 2002 apud GALVÃO, 2007).

O Brasil, pela sua grandiosa extensão territorial e pelas vantajosas condições de clima e solo, é o país que oferece como poucos, no mundo, essas características para a exploração da biomassa com fins alimentícios, químicos e energéticos. No caso do biodiesel, têm-se oleaginosas que são matérias-primas de superior qualidade para a obtenção do produto, a exemplo da mamona, dendê, soja, babaçu, girassol, entre outras espécies da flora nacional (**Figura 3.3**). A escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel depende, dentre outras coisas, de fatores geográficos.

Assim, o uso de biocombustíveis no país, com ênfase no biodiesel, além de constituir uma importante opção para a diminuição da dependência dos derivados de petróleo com ganhos ambientais, representa um novo mercado para diversas culturas oleaginosas. O

biodiesel certamente será um importante produto para exportação, além de seu consumo interno.

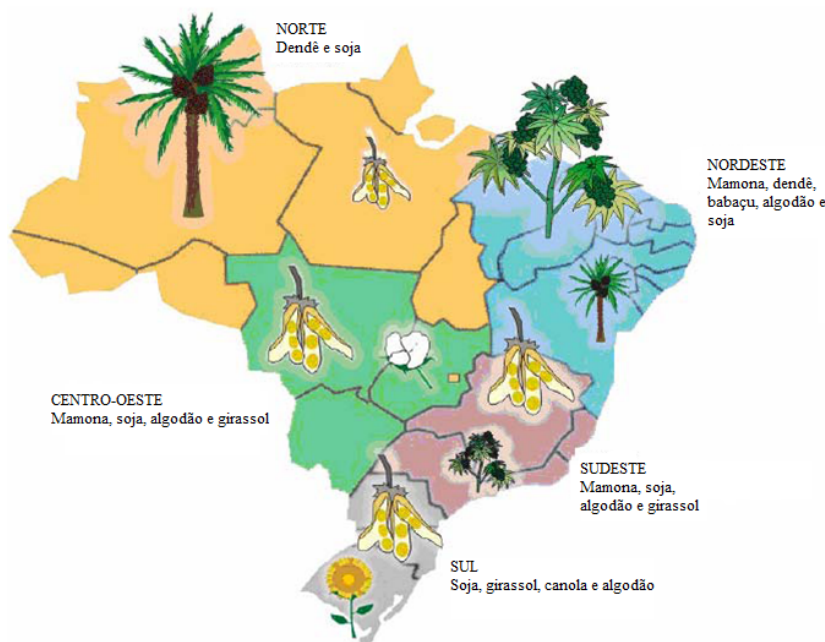


Figura 3.3 - Distribuição de oleaginosas de acordo com as várias regiões brasileiras.

3.3 BIOCOMBUSTÍVEIS

Desde a descoberta do petróleo em Titusville, Lousiana em 1859, seu uso disseminou-se pelo planeta, tornando-o imprescindível para as sociedades industrializadas. Existia a crença de que o petróleo nunca iria acabar, fato que está sendo contestado e vem sendo objeto de estudos de muitos cientistas. Seu fim estimado dificilmente será alcançado, pois seu custo se tornará proibitivo, ou seja, deixará de ser competitivo em relação a outras fontes de energia (RATHMANN et al., 2006).

O consumo de energia tem aumentado consideravelmente com o aumento da população e o desenvolvimento industrial. Fontes convencionais de energia têm apresentado dificuldades em sustentar a crescente demanda. Entretanto, existe um grande interesse em explorar fontes alternativas de energia de modo a manter o crescimento sustentável da sociedade (ZHU et al., 2005). Desta forma, fica evidente que a economia mundial está centrada na redução da dependência do petróleo (CARVALHO, 2002).

As reservas mundiais de petróleo totalizam 1.208,20 bilhões de barris (**Figura 3.4**) e o consumo anual deste combustível fóssil está estimado em 80 milhões de barris/dia. Com isto, chega-se à conclusão que as reservas mundiais de petróleo se esgotarão por volta do ano de 2046, não sendo contabilizada a tendência no crescimento do consumo, isto é, não havendo novas descobertas de reservas de petróleo, esse tempo ainda diminuiria (ANP-AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2006; RATHMANN et al., 2005).

O Brasil se destacou nos anos 70 como referência mundial, pelo início do uso de álcool como combustível de veículos automotores. Desde então, o etanol anidro puro e misturado com a gasolina, vem sendo usado no Brasil como combustível para motores de ciclo Otto (HOLANDA, 2004). Ele foi o primeiro país a adotar a bioenergia em larga escala, com a implantação do PROÁLCOOL (programa nacional para a utilização do etanol obtido a partir da cana de açúcar), pelo decreto nº 76.596/73 do Governo Federal, sendo este o maior programa mundial de substituição de combustíveis fósseis no mundo. O Brasil é o maior produtor e consumidor de álcool combustível no planeta, sendo até exportador do produto (HOLANDA, 2004). O PROÁLCOOL trouxe diversos benefícios, como o desenvolvimento rural e a criação de um combustível que colabora com a redução da poluição ambiental, uma experiência bem sucedida mundialmente em termos do uso de biocombustíveis (HOLANDA, 2004; PARRO, 1996).

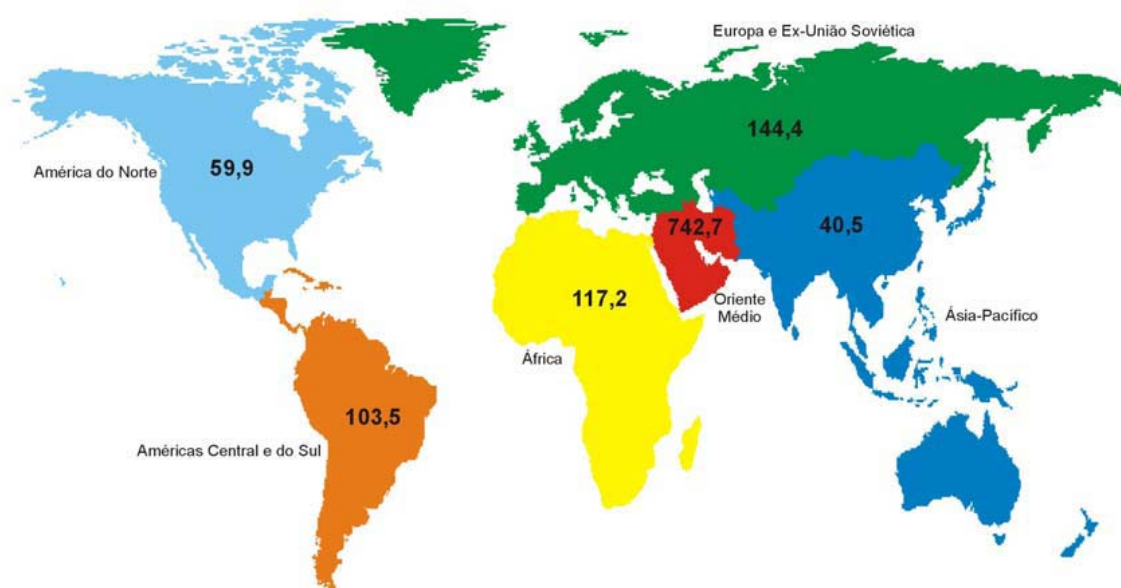


Figura 3.4 – Reservas provadas de petróleo (bilhões barris).

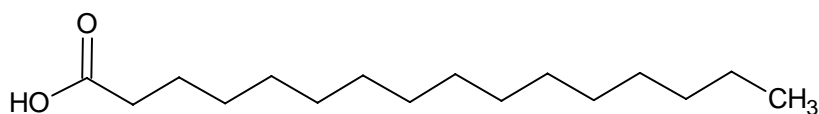
O histórico realizado sobre a produção de biodiesel no Brasil contida no PNPB - Programa Nacional de Produção de Biodiesel, também revela que as pesquisas sobre o biodiesel têm sido desenvolvidas no país há quase meio século. Em 1980 foi assinada a primeira patente brasileira de biodiesel, denominada inicialmente “Prodiesel”, em Fortaleza, pelo professor Expedito Parente. A pesquisa teve início em meados da década de 70 a partir de diferentes óleos vegetais como soja, babaçu, amendoim, algodão e girassol, na Universidade Federal do Ceará (PARENTE, 2003).

3.3.1 Óleos Vegetais

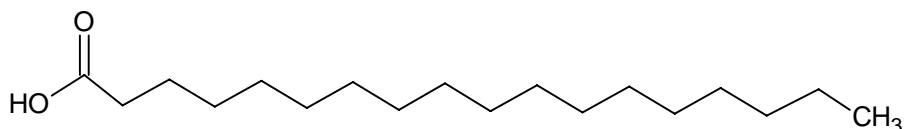
Óleos e gorduras são conhecidos como triacilglicerídeos, ou seja, triésteres formados por três moléculas de ácidos graxos superiores e uma molécula do propanotriol (conhecido como glicerina) (ALLINGER, 1976; Resolução ANP nº 42, 2004). Eles são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), que pertencem à classe química dos lipídeos, podendo ser de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, são predominantemente derivados de ácidos graxos insaturados e apresentam-se na fase líquida à temperatura ambiente. A diferença entre óleos (líquidos) e gorduras (sólidas), à temperatura ambiente, reside na proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triglicerídeos, já que os ácidos graxos correspondentes representam mais de 95% do peso molecular dos seus triacilgliceróis (MORETTO; FETT, 1998).

Os óleos vegetais são em geral grandes fontes de triglicerídeos disponíveis para a produção de biodiesel, entre eles: óleos de soja, girassol, canola, palma, milho, os quais são bem conhecidos e vêm sendo descritos em diversos trabalhos (ABREU et al., 2004; BARNWAL; SHARMA, 2005; FUKUDA et al., 2001; MA; HANNA, 1999; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).

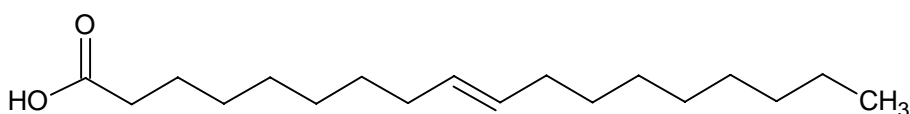
Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares que se diferem pelo número de carbonos, pela presença e posição das insaturações (duplas ligações entre os átomos de carbono) em sua cadeia hidrofóbica, ou ainda pela presença de algum grupo funcional ramificado à cadeia carbônica. Os ácidos graxos sem duplas ligações são conhecidos como saturados e, os que possuem são chamados de insaturados ou poliinsaturados (uma ou mais duplas ligações). Existem diversos ácidos graxos de ocorrência natural, sendo alguns exemplificados na **Figura 3.5** (SAAD, 2005 apud TELLES, 2006).



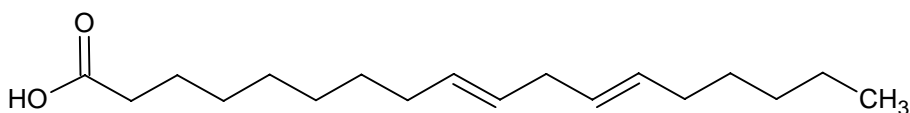
Ácido Palmítico (C16:0)



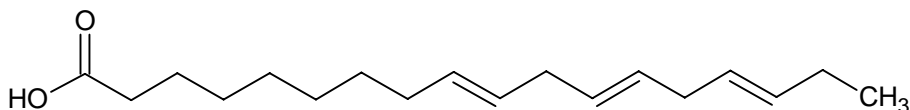
Ácido Esteárico (C18:0)



Ácido Oléico (C18:1)



Ácido Linolêico (C18:2)



Ácido Linolênico (C18:3)

Figura 3.5 – Exemplos de ácidos graxos de ocorrência natural.

Os óleos e gorduras são constituídos por diversos compostos químicos, sendo os mais importantes os ácidos graxos livres e seus derivados. Portanto, essas substâncias podem ser divididas em dois grupos: os glicerídeos e os componentes não-glicerídeos. A relação entre estas classes de compostos, bem como os tipos de ácidos graxos dos quais são formados, depende essencialmente da matéria-prima (óleo vegetal ou gordura animal) e das condições em que foi produzida e/ou processada. De um modo geral, os óleos brutos contêm menos de 5% de componentes não-glicerídeos, enquanto que os óleos refinados apresentam menos de 2% desses componentes (MORETTO; FETT, 1998).

Os glicerídeos apresentam-se como uma das principais formas de se encontrar ésteres de ácidos graxos na natureza. São compostos químicos também conhecidos como triacilglicerídeos, os quais são formados pela condensação entre ácidos graxos e o triálcool

conhecido "popularmente" por glicerol. Estes compostos são chamados de mono, di ou triacilglicerídeos, dependendo, se uma, duas ou três moléculas de ácido graxo se associam ao glicerol, respectivamente. É importante salientar que os triacilglicerídeos podem ser formados por ácidos graxos iguais ou diferentes entre si (SAAD, 2005 apud TELLES, 2006). A **Figura 3.6** representa o processo de formação de um triacilglicerídeo.

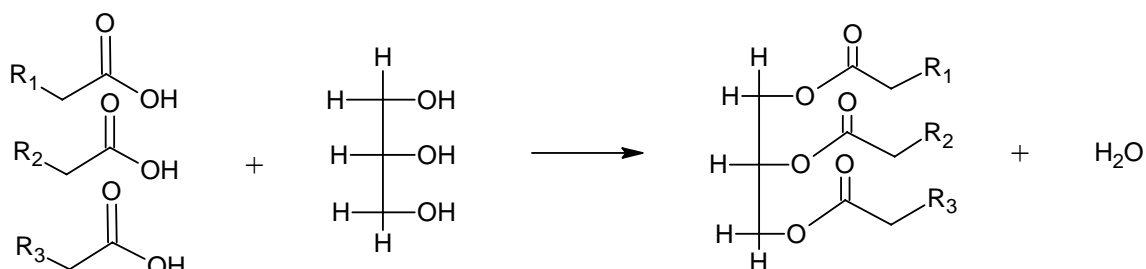


Figura 3.6 – Formação de um triacilglicerídeo a partir da glicerina e dos ácidos graxos.

Na **Tabela 3.1** são apresentadas as composições típicas de diversos óleos e gorduras de origem vegetal e animal. Deve-se destacar que o grau de insaturação, bem como o tamanho da cadeia, estão diretamente relacionados com as propriedades físicas e químicas desses compostos. Um exemplo é o ponto de fusão, que diminui drasticamente com o aumento do número de duplas ligações, fazendo com que os triacilglicerídeos saturados sejam sólidos a temperatura ambiente, como os de gordura animal, e com que os insaturados ou poliinsaturados sejam líquidos à temperatura ambiente, como os do óleo de soja (MORETTO; FETT, 1998). Na **Tabela 3.2** estão as características das principais oleaginosas com potencial para produção de biodiesel no Brasil. (BELTRÃO, 2006; PERES; MELO et al., 2006).

Tabela 3.1 – Principais ácidos graxos conhecidos na natureza.

Ácido Graxo	Nome Sistemático	Símbolo	Fórmula
Butírico	Butanóico	C4 ou C4:0	C ₄ H ₈ O ₂
Caprílico	Octanóico	C8 ou C8:0	C ₈ H ₁₆ O ₂
Láurico	Dodecanóico	C12 ou C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Lauroleico	<i>cis</i> -5-lauroleico	C12:1(n5)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂
Lindérico	<i>cis</i> -4-dodecenóico	C12:1(n4)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂
Mirístico	Tetradecanóico	C14 ou C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Miristoleico	<i>cis</i> -9-tetradecenóico	C14:1(n9)	C ₁₄ H ₂₆ O ₂
Palmítico	Hexadecanóico	C16 ou C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Palmitoleico	<i>cis</i> -9-hexadecenóico	C16:1(n9)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂
Estearico	Octadecanóico	C18 ou C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Oleico	<i>cis</i> -9-octadecenóico	C18:1(n9)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoleico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-Octadecadienóico	C18:2(n9,12)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linolênico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-Octadecatrienóico	C18:3(n9,12,15)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Ricinoleico	12-hidroxi- <i>cis</i> -9-Octadecenóico	C18:1(n9):OH(n12)	C ₁₈ H ₃₄ O ₃
Araquídico	Eicosanóico	C20 ou C20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Gadoleico	<i>cis</i> -9-eicosenóico	C20:1(n9)	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
Araquidônico	<i>cis</i> -6, <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-eicosatetraenóico	C20:4(n6,9,12,15)	C ₂₀ H ₃₂ O ₂
Behênico	Docosanóico	C22 ou C22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Erúcico	<i>cis</i> -13-Docosenóico	C22:1(n13)	C ₂₂ H ₄₂ O ₂
Lignocérico	Tetracosanóico	C24 ou C24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
Nervônico	<i>cis</i> -15-tetracosenóico	C24:1(n15)	C ₂₄ H ₄₆ O ₂

Tabela 3.2 – Características de oleaginosas com potencial para produção de biodiesel.

Espécie	Origem do óleo	Conteúdo de óleo (%)	Meses de colheita	Rendimento em óleo (t/ha)
Dendê (<i>Elaeis guineensis</i> N.)	Amêndoa	26	12	3,0-6,0
Babaçu (<i>Attalea speciosa</i> M.)	Amêndoa	66	12	0,4-0,8
Girassol (<i>Helianthus annuus</i>)	Grão	38-48	3	0,5-1,5
Colza (<i>Brassica campestris</i>)	Grão	40-48	3	0,5-0,9
Mamona (<i>Ricinus communis</i>)	Grão	43-45	3	0,5-1,0
Amendoim (<i>Arachis hipogaea</i>)	Grão	40-50	3	0,6-0,8
Soja (<i>Glycine max</i>)	Grão	17	3	0,2-0,6
Algodão (<i>Gossypium hirsutum</i> L.)	Grão	15	3	0,1-0,2
Oiticica (<i>Licania rigida</i> Benth)	Amêndoa	54	3	-
Pinhão-manso (<i>Jatropha curcas</i> Linn)	Amêndoa	42	-	0,7-1,4

3.3.2 Biodiesel

A crise do petróleo é hoje uma realidade mundial. O Brasil segue a tendência de procurar alternativas viáveis de fontes energéticas que possam prover melhor qualidade e suprimento seguro de energia. Nesse sentido, o governo brasileiro criou, através do Ministério da Ciência e Tecnologia, o Programa Brasileiro PROBIODIESEL, regulamentado pela Portaria MCT 702, de 30 de outubro de 2002. O biodiesel, para efeito desta portaria, é definido como biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna, com ignição por compressão ou, conforme regulamento baseado na Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, para a geração de outro tipo de energia que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (FERRÃO-GONZALES et al., 2008).

O biodiesel é um combustível natural utilizado em motores diesel, produzido através de fontes renováveis com claros e declarados objetivos sociais e ambientais, associado à fixação do homem nas áreas rurais, geração de emprego, renda e minimização da emissão de gases que contribuem para as mudanças climáticas globais. Estrategicamente, a produção de biodiesel visa também à diversificação da matriz energética, principalmente dos países importadores de diesel mineral (NOSCHANG NETO, 2005).

O Portal do Biodiesel define o biodiesel como um “combustível renovável derivado de óleos vegetais, como girassol, mamona, soja, babaçu e demais oleaginosas, ou gordura de animais, usado em motores a diesel, em qualquer concentração de mistura com o diesel. Ele é produzido através de um processo químico que remove a glicerina do óleo. Uma alternativa para produção de biodiesel são os óleos sem mistura de produtos químicos, como o óleo de canola, soja, amendoim entre outros”. Esse biocombustível substitui total ou parcialmente o diesel de petróleo em motores de caminhões, tratores, automóveis, além dos processos de geração de energia e calor, como por exemplo, no uso de caldeiras (O BIODIESEL..., 2008)

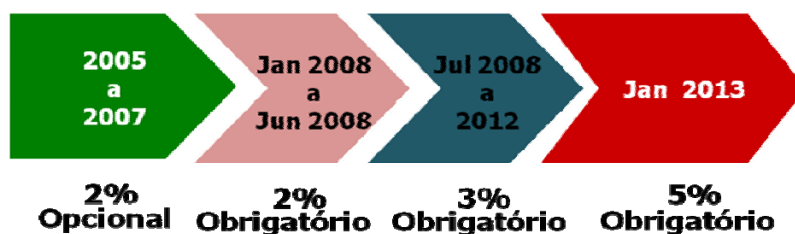
O biodiesel é considerado um combustível limpo baseado na redução das emissões gasosas e, sobretudo, por não conter enxofre e hidrocarbonetos poliaromáticos, muitos dos quais são ou carcinogênicos. Ele pode ser produzido através de processos de craqueamento, esterificação ou por transesterificação. O processo mais utilizado industrialmente é a transesterificação, que envolve a reação química de óleos vegetais (triacilgliceróis) ou gordura animal com um álcool (usualmente metanol), na presença de um catalisador alcalino homogêneo, por exemplo o NaOH (COSTA, 2008).

O desenvolvimento tecnológico que levou à criação de motores que podem operar com óleo *in natura*, trouxe também a possibilidade de se substituir o óleo diesel, total ou parcialmente, em motores automotivos ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc.) pelo biodiesel. Comparado ao diesel de petróleo, o biodiesel pode reduzir em até 78% as emissões de gás carbônico e, em mais de 90%, as emissões de óxido de enxofre (GAZZONI, 2008). Projeções da UNESCO indicam que a população brasileira atingirá 210 milhões de habitantes em 2020. É muito provável que esse aumento de população e as conseqüências da alta densidade demográfica venham a dobrar o consumo energético, para o qual existe uma projeção de aumento de 1,4 para 2,8 tep/capita/ano. O biodiesel será requerido em enormes quantidades, com produção limitada apenas pela biomassa necessária para a sua formação (FERRÃO-GONZALES et al., 2008).

A experiência com biodiesel no mercado de combustíveis vem ocorrendo em quatro principais níveis. O B100 corresponde ao seu nível mais puro. Na seqüência, aparece o B20-B30 é usado para misturas. O B5 é considerado um aditivo e o B2 um aditivo de lubricidade. A Lei do Biodiesel prevê que sejam utilizados 2% e 5% de biodiesel na mistura do diesel mineral a partir de 2008 e 2013 respectivamente (MMA, 2005; MME, 2006).

A partir de 1º de janeiro de 2008, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil passou a conter, obrigatoriamente, 2% de biodiesel (B2) e, a partir de julho de 2008, 3% de biodiesel (B3). A nova regra foi estabelecida pela Resolução nº 5 do Conselho Nacional de Política

Energética (CNPE), de 8 de outubro de 2007, com base no artigo 2º da Lei nº 11.097/2005 (COSTA, 2008). A partir de 1º de julho de 2009, de acordo com **Fluxograma 1.1** do cronograma evolutivo proposto pela ANP, segundo a Resolução CNPE nº 2/2008, passa a ser obrigatória a mistura de 4% de biodiesel em todo óleo diesel consumido no Brasil. A nova mistura deverá gerar uma economia de aproximadamente US\$ 900 milhões ao ano devido à redução das importações de óleo diesel. De acordo com estudo realizado pela ANP, cada litro da nova mistura diminui em cerca de 3% a emissão de CO₂ na atmosfera, o que deve levar uma diminuição anual de 1,2 milhão de toneladas nessas emissões, além de reduzir também a emissão de material particulado (ANP, 2009).



Fluxograma 1.1 – Cronograma Nacional Evolutivo do percentual de biodiesel adicionado no óleo diesel para as misturas Bx.

A maior aceitação do biodiesel em substituição ao diesel fóssil tem bases econômicas, desde que a produção desse combustível esteja atrelada ao desenvolvimento agrícola, industrial e social do Brasil. Pode-se ter noção da importância ambiental e econômica da utilização de combustíveis renováveis a partir da **Tabela 3.3** que demonstra os custos da poluição evitados somente com o uso do biodiesel (MMA, 2005; MME, 2006).

Tabela 3.3 – Custos da poluição evitados com o uso de biodiesel.

Custos da Poluição Evitados com Uso de Biodiesel (R\$ milhões/ano)		
<i>Percentual de Uso de Biodiesel</i>	<i>Dez Principais Cidades Brasileiras</i>	<i>Brasil</i>
2% (B2)	5,9	27,3
5% (B5)	16,4	75,6
20% (B20)	65,5	302,3
100% (B100)	191,9	872,8

Entretanto, a busca de uma solução para a crise não deve envolver apenas critérios como maior eficiência energética ou estabilidade de suprimento, mas, sobretudo, deve estar

vinculada à sustentabilidade ambiental. Nesse sentido, o biodiesel tem sido considerado como uma alternativa viável, com base em comparações com os tipos de diesel atualmente usados. Além disso, o Brasil é o maior produtor de etanol do mundo, e a utilização desse álcool no lugar do metanol favorece o biodiesel brasileiro um combustível 100% renovável, uma vez que o metanol tem como principal fonte de obtenção o petróleo (COSTA, 2008).

Quando o primeiro motor de ciclo diesel foi apresentado ao mundo na década de 1900, numa feira em Paris, pelo seu inventor Rudolf Diesel, o motor funcionou com óleo de amendoim, pois o óleo diesel de petróleo apareceu mais tarde. “Atualmente os motores diesel funcionam bem com óleo diesel, e mal com óleos vegetais, pois estes produzem gomas no interior do motor dificultando a lubrificação e levando a ‘quebra’ do motor, além de emitirem acroleínas cancerígenas nos gases de escape, devido à combustão incompleta da glicerina, um constituinte dos óleos vegetais” (OTTMAN, 2008). Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas vêm sendo consideradas, tais como diluição, craqueamento catalítico e reações de transesterificação e esterificação com etanol ou metanol.

O Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais que, estimulados por um catalisador, reagem quimicamente com o álcool etílico ou o metanol (**Figura 3.7**). Desse processo químico resulta um combustível de alta qualidade que substitui o óleo diesel fóssil sem necessidade de modificação do motor. O biodiesel pode ser feito com qualquer óleo vegetal novo ou usado e até com resíduos ou borras. Por isso é um combustível renovável, também conhecido como petróleo verde (TORRES, 2006).

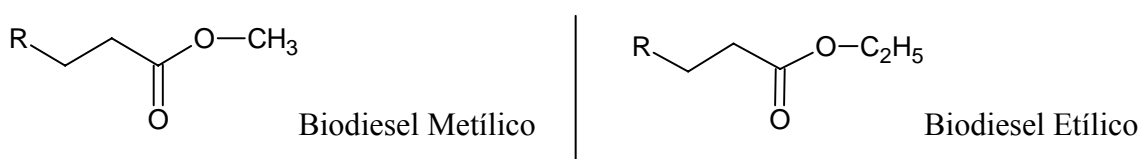


Figura 3.7 – Estrutura química de biodiesel metílico e etílico.

O biodiesel pode então ser definido como sendo um mono-álquil éster de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras (**Figura 3.8**), que pode ser obtido por diferentes processos tais como o craqueamento, a transesterificação ou pela esterificação.

A principal ação legal do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) foi a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética, pela Lei nº 11097 de 13 de janeiro de 2005. Esta Lei, além de dar incentivo às empresas produtoras de biodiesel, tornou obrigatória a adição de 2% de biodiesel no óleo diesel vendido no país de 2008 até 2013, quando o percentual será aumentado para 5%, o que exigirá a produção interna de mais de 2 bilhões de litros de biodiesel por ano (PNPB, 2008).



Figura 3.8 – Oleaginosas como fonte de biocombustíveis.

O Brasil possui uma matriz energética das mais limpas do mundo com 44,7% de energia renovável, sendo 29,7% de biomassa e 15,0% da hidroeletricidade (**Figura 3.9**) em vantagem em relação ao consumo de energias renováveis mundialmente, com cerca de 11%. O biodiesel vem então aumentar esse potencial de energia renovável através de sua introdução na matriz energética (MME, 2006; POUSA, 2007).

O Brasil possui em sua geografia grandes vantagens agrônômicas, por se situar em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais. Associada a disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, torna-se o país com maior potencial para produção de energia renovável. Porém, o Brasil explora menos de um terço de sua área agricultável, o que constitui a maior fronteira para expansão agrícola do mundo. O potencial é de cerca de 150 milhões de hectares, sendo 90 milhões referentes a novas fronteiras, e outros 60 referentes a terras de pastagens que podem ser convertidas em exploração agrícola em curto prazo (MME, 2006).

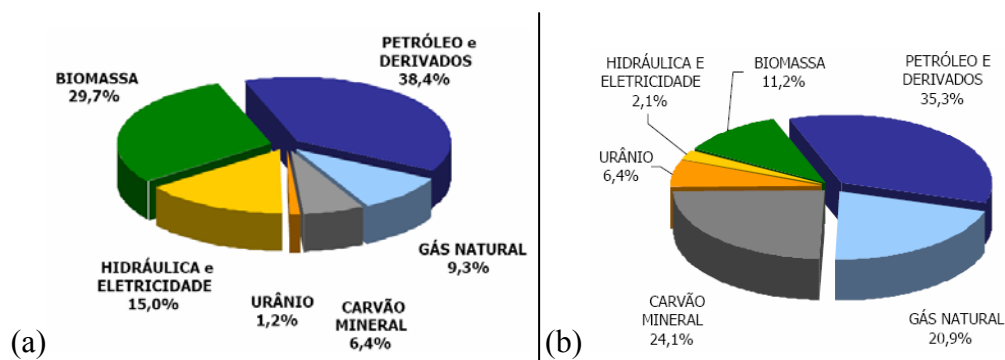


Figura 3.9 – (a) Matriz energética brasileira no ano de 2005; (b) Oferta de energia no mundo no ano de 2003.

O Programa Biodiesel visa à utilização apenas de terras inadequadas para o plantio de gêneros alimentícios. Há também a grande diversidade de opções para produção de biodiesel, tais como a palma e o babaçu no norte, a soja, o girassol e o amendoim nas regiões sul, sudeste e centro-oeste, e a mamona, que além de ser a melhor opção do semi-árido nordestino, apresenta-se também como alternativas às demais regiões do país.

O Brasil tem posição de destaque no cenário internacional de biocombustíveis devido ao seu potencial de produção e também ao sucesso alcançado com o PROÁLCOOL, implantado em 1970, que entre acertos e erros, atingiu e superou suas metas. As reservas de petróleo conhecidas deverão diminuir significativamente em no máximo 50 anos. Por esse motivo, países como o Brasil terão grande importância estratégica para o mundo. Instituições renomadas como o NBB (*National Biodiesel Board*) afirmam que o Brasil poderá suprir 60% da demanda mundial de biodiesel para substituição do óleo diesel (TORRES, 2006).

3.3.2.1 Qualidade do Biodiesel

Os parâmetros que definem a qualidade do biodiesel podem ser divididos em dois grupos. Um grupo contendo as características gerais, as quais também são usadas para avaliação do óleo diesel mineral, e o outro que descreve especificamente a composição química e a pureza dos ésteres alquílicos de ácidos graxos (MITTELBAACH, 2006). A determinação das características do biodiesel no Brasil é feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais “American Society for Testing and Materials” (ASTM), da “International Organization for Standardization” (ISO) e do “Comité Européen de Normalisation” (EN). O controle dessas

características é realizada pela ANP por meio de monitoramento. Algumas das propriedades do biodiesel estão descritas a seguir (ANP, 2008):

- Aspecto

Esta caracterização é feita através de método visual, onde se avalia o biodiesel em relação a materiais em suspensão, presença de bolhas e turbidez.

- Densidade

A medida da densidade ou massa específica do biodiesel é feita seguindo os procedimentos e especificações da norma ASTM D 4052 (1996), através de um densímetro digital.

- Viscosidade Cinemática

Esta propriedade é determinada a partir do procedimento descrito na ASTM D 445, (2004), a qual descreve um procedimento específico para a determinação da viscosidade cinemática, de produtos líquidos de petróleo, tanto transparentes quanto opacos, pela medição do tempo de escoamento de um determinado volume de líquido que flui sob a ação da força de gravidade, através de um viscosímetro capilar de vidro calibrado. A viscosidade dinâmica pode ser obtida pela multiplicação da viscosidade cinemática medida pela massa específica, do líquido, determinada na mesma temperatura.

- Água e Sedimentos

Umidade que é um grande interferente na acidez do éster por provocar a sua hidrólise sob condições não ideais de estocagem. Esta análise é realizada pelo procedimento descrito na norma ASTM D 2709 (1996).

- Ponto de Fulgor

Esta característica avalia a menor temperatura na qual os vapores do biodiesel podem inflamar quando postos em contato com o ar. O ensaio é feito seguindo a norma ASTM D 93 (2007). Utiliza-se para a execução desta análise, um equipamento manual ou automático de vaso fechado Pensky-Martens, na faixa de 40°C a 360°C.

- Teor de Éster

A concentração de éster fornece o indicativo da conversão dos triglicerídeos presentes nos óleos vegetais em biodiesel (metil éster ou etil éster). O Teor de éster é uma análise realizada através de cromatografia gasosa e segue a norma EN 14103 (2003), a partir da qual se obtém o resultado em % de éster presente na amostra analisada.

- Resíduo de Carbono

Indica a tendência do combustível em formar depósitos. Têm correlação com a presença de ácidos graxos livres, glicerídeos, sabões, polímeros, ácidos graxos altamente insaturados e impurezas inorgânicas. A norma utilizada para a realização desta análise é a ASTM D 4530 (2007).

- Corrosividade ao Cobre

È realizado de acordo com a norma NBR 14359 (1997) a qual estabelece o método para determinação da corrosividade ao cobre em gasolina de aviação, combustível para turbina de aviação, gasolina automotiva, gasolina natural, querosene, óleo diesel, óleo combustível destilado, óleos lubrificantes, solventes de limpeza (Stoddard) ou outros hidrocarbonetos cuja pressão de vapor seja menor do que 124 kPa a 37,8°C. Esta propriedade pode dar o indicativo da ausência de ácidos graxos livres.

- Número de Cetano

A qualidade da ignição é avaliada pelo número de cetano (longas cadeias lineares e saturadas provenientes das moléculas de ácido graxo) (ASTM 4737, 2006).

- Ponto de Entupimento a Frio

Alto teor de ácidos graxos saturados influencia na tendência à solidificação do biodiesel (ponto de entupimento de filtro a frio). A temperatura deve ser a mais baixa possível, a fim de evitar aumento da viscosidade e cristalização dos ésteres.

- Índice de Acidez

Esta característica avalia a quantidade de compostos oxidados contidos no biodiesel e é feita de acordo com a norma ASTM D 664 (2007), utilizada industrialmente. O índice de acidez corresponde ao número de miligrama de KOH necessário para neutralizar a acidez de 1 g de uma amostra (em mg KOH/g). O índice de acidez também pode ser fornecido em termos de % de ácidos oléicos (massa molecular = 282g/mol). O ensaio consiste na titulação do óleo ou biodiesel com uma solução de KOH e álcool etílico, tendo como indicador a fenolftaleína. A titulação é acompanhada por método colométrico, isto é, o ponto de virada é visual, através da mudança de cor da amostra.

- Glicerina Livre

Teor de glicerina livre ou ligada, que implica em reações de desidratação durante a combustão podendo gerar acroleína (reações de condensação acarretam aumento de depósitos de carbono no motor).

- Glicerina Total

A glicerina total indica o término da reação até a formação do éster mono-alquilado.

3.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Na preparação da matéria prima para a sua transformação em biodiesel visa-se criar as melhores condições para a reação de transesterificação, para se alcançar a maior taxa de conversão possível. Inicialmente, a matéria prima deve apresentar o mínimo de umidade e de acidez possíveis. Isso pode ser realizado através dos processos de lavagem com solução de hidróxido de sódio ou potássio, seguida de uma secagem ou desumidificação. Esses processos variam de acordo com as características de cada produto. Após a reação de transesterificação, que converte triglicerídeos em ésteres (biodiesel), a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação ou ainda por centrifugação (GALVÃO, 2007).

A fase mais pesada é composta por glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados do álcool, de água e de impurezas inerentes à matéria prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos e/ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas (PARENTE, 2003). Após a separação das fases, a glicerina bruta e a fase do éster (biodiesel) são submetidas a um processo de destilação que retira o excesso de álcool. A purificação dos ésteres ocorre pelo processo de lavagem e desumidificação, resultando em um produto conhecido como biodiesel, que deve seguir as especificações estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

3.4.1 Reação de Transesterificação

A transesterificação (também chamada de alcoólise) é uma reação de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool, geralmente de cadeia curta, na presença de um catalisador adequado, para a formação de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol como subproduto (ABREU et al., 2004; NDIAYE et al., 2006; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). A reação de transesterificação é apresentada na **Figura 3.10**.

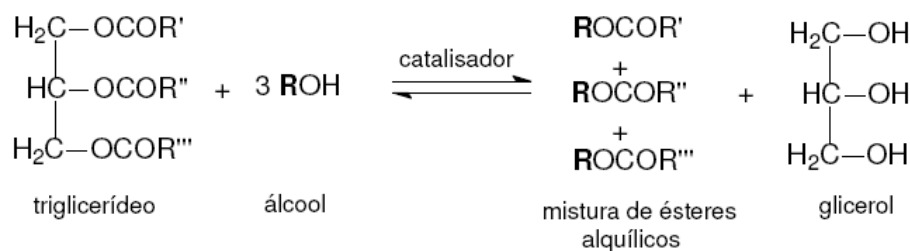


Figura 3.10 – Modelo ilustrativo da reação geral de transesterificação.

A reação de transesterificação é conduzida por três reações consecutivas e reversíveis, onde os diglicerídeos e monoglicerídeos constituem os produtos intermediários (DEMIRBAS, 2005; FUKUDA et al., 2001; MEHER et al., 2006; VICENTE et al., 2004). A **Figura 3.11** mostra a reação de transesterificação aplicada à obtenção do biodiesel na rota metílica, (utilizando o metanol).

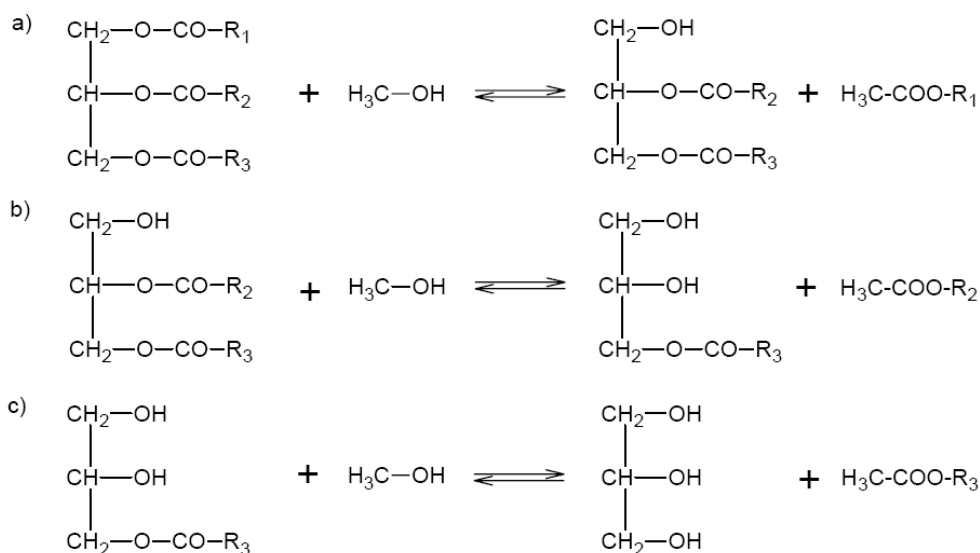


Figura 3.11 – Mecanismo simplificado da transesterificação metílica do óleo de girassol. a) conversão do triglicerídeo em éster, com formação do intermediário de diglicerídeo; b) conversão do intermediário de diglicerídeo em éster, com formação de monoglicerídeo; c) conversão completa de triglicerídeo em éster e formação de glicerina.

As etapas da reação são reversíveis, por isso, uma quantidade maior de álcool é utilizada, a qual favorece o deslocamento da reação para a direita, sendo considerada de 1º ordem, enquanto que no sentido inverso, 2º ordem (MEHER et al., 2006).

Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico, porém, ela ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino do que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido,

observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. Os catalisadores mais eficientes para esse propósito são KOH e NaOH.

É importante referir que apenas os álcoois simples, tais como, o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico, devem ser utilizados especialmente na transesterificação. Dentre esses, o metanol e o etanol são os mais utilizados. A utilização de metanol na transesterificação sob o ponto de vista técnico e econômico é muito mais vantajosa que a reação via etanol (SILVA, 2005).

De fato, o metanol é mais barato que o etanol, é isento de água e possui uma cadeia mais curta e uma maior polaridade. Esta última propriedade torna mais fácil a separação entre o éster e a glicerina de forma espontânea. Contudo, a utilização de etanol pode ser atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário do metanol, não preocupa em relação à toxicidade. No entanto, a utilização de etanol implica que este seja isento de água, assim como, que o óleo utilizado como matéria-prima apresente um baixo conteúdo de água, pois caso contrário a separação da glicerina será difícil (TORRES, 2006).

Vale salientar que, no Brasil, atualmente, uma vantagem da rota etílica é a oferta desse álcool, de forma disseminada em todo o território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol versus abastecimento de metanol, em certas situações, possam influenciar numa decisão. No entanto, é importante considerar que o metanol pode ser produzido a partir da biomassa, quando esta suposta vantagem ecológica pode desaparecer.

Apesar de muitas pesquisas com Biodiesel etílico já terem sido realizadas em diversas partes do mundo, todos os países que utilizam o Biodiesel, o faz em via metílica. Isso ocorre porque na maioria desses países a disponibilidade de etanol derivado de biomassa é bastante reduzida. Assim, entre etanol e metanol fósseis, evidentemente, escolhe-se o mais barato e o mais reativo, ou seja, o metanol. Entretanto, devido à imensidão territorial, o cenário brasileiro é atípico. É fato bastante reconhecido, a importância do álcool etílico (etanol) no mercado energético brasileiro. A utilização de ambos os alcoóis possui suas próprias vantagens e desvantagens, ficando a escolha por parte de uma análise de disponibilidade e dos objetivos a serem atingidos (SANTOS; POLEDNA, 2008 apud TORRES, 2006). Por isso, é oportuno que seja feito um balanço de pontos fracos e fortes de cada um, como mostra o **Quadro 3.1**.

Quadro 3.1 – Vantagens e desvantagens do uso de metanol ou etanol na produção do Biodiesel.

Álcool	Vantagens	Desvantagens
Metanol	<ul style="list-style-type: none"> - O consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que do etanol anidro; - O preço é quase metade do preço do etanol; <ul style="list-style-type: none"> - É mais reativo; - Para uma mesma taxa de conversão e mesmas condições operacionais, o tempo de reação usando metanol é menos da metade do tempo quando se emprega etanol; - Considerando a mesma produção de Biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20% do consumo na rota etílica, e o consumo de eletricidade é menos da metade; <ul style="list-style-type: none"> - Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca de ¼ do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade. 	<ul style="list-style-type: none"> - Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil; <ul style="list-style-type: none"> - É bastante tóxico; - Maior risco de incêndios (mais volátil), chama invisível; - Transporte é controlado pela Polícia Federal, por se tratar de matéria-prima para extração de droga; - Apesar de ser ociosa, a capacidade atual de produção de metanol no Brasil só garantiria o estágio inicial de um programa de âmbito nacional.
Etanol	<ul style="list-style-type: none"> - Produção alcooleira no Brasil já consolidada; - Produz Biodiesel com maior índice de cetano e maior lubrificidade, se comparado ao Biodiesel metílico; - Se for feito a partir da biomassa (como é o caso de quase toda a totalidade da produção brasileira), produz um combustível 100% renovável; - Gera ainda mais ocupação e renda no meio rural; <ul style="list-style-type: none"> - Gera ainda mais economia de divisas; - Não é tão tóxico como o metanol; <ul style="list-style-type: none"> - Menor riscos de incêndios. 	<ul style="list-style-type: none"> - Os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando à separação; - Possui azeotropia, quando misturado em água. Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos; - Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca de ¼ do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade; - Dependendo do preço da matéria-prima, os custos de produção de Biodiesel etílico pode ser até 100% maiores que o metílico.

A reação de transesterificação é afetada por vários parâmetros que dependem das condições de reação utilizadas. Os mais importantes são:

- a) concentração de ácidos graxos livres e umidade: são os parâmetros que vão ditar a viabilidade da reação de transesterificação. Quanto maior for a acidez do óleo, menor será a eficiência de conversão da reação, e se ocorrer falta ou excesso de catalisador, poderá ocorrer a formação de sabões. Desse modo, os triglicerídeos devem ter baixo valor de acidez e todos os materiais devem ser anidros (MEHER et al, 2006);

- b) concentração e tipo de catalisador: a transesterificação alcalina é muito mais rápida do que a ácida, mas no caso do óleo vegetal possuir grande quantidade de ácidos graxos livres e água, a transesterificação ácida é recomendada (MA; HANNA, 1999);
- c) razão molar de óleo/álcool e tipo de álcool: a reação de transesterificação é reversível, desse modo, é necessário um excesso de álcool para deslocar a reação para direita, favorecendo a formação de biodiesel. Uma razão molar óleo/álcool muito alta produz um aumento da solubilidade, dificultando a separação da glicerina, resultando na diminuição do rendimento da reação. Em relação ao tipo de álcool, a catálise etílica é mais complexa quando comparada a metílica. Isso ocorre porque quando o etanol é utilizado, forma-se uma emulsão estável, não ocorrendo à separação espontânea da glicerina, gerando grandes perdas nas lavagens (EMBRAPA, 1984);
- d) tempo de reação e temperatura: a taxa de conversão em biodiesel aumenta com o tempo de reação. Já o efeito da temperatura é variável, dependendo do tipo de óleo e catalisador utilizado;
- e) intensidade de agitação: esse aspecto é muito importante, principalmente quando o óleo e as gorduras são imiscíveis com as soluções de álcool e catalisador (MEHER et al, 2006).

3.5 ÓLEO DE GIRASSOL

O girassol (*Helianthus annuus L.*) é uma cultura que tem se destacado por ser a quarta oleaginosa produtora de óleo vegetal comestível e a quinta em área cultivada no mundo, abrangendo uma área de aproximadamente 20 milhões de hectares. Responde por cerca de 13% de todo óleo vegetal produzido no mundo apresentando índices crescentes de produção e área plantada. Os maiores produtores mundiais são a Rússia, a Argentina e os Estados Unidos. A demanda mundial pelo óleo de girassol vem crescendo em média 1,8% ao ano; no Brasil cresce em média 13% (SMIDERLE et al., 2004 apud TELLES, 2006).

Em fevereiro de 2008, a Petrobras e o Governo do Estado do Rio Grande do Norte lançaram o Programa Estadual de Agroecologia na Agricultura Familiar, que prevê a implantação de 13 mil hectares de girassol destinados à produção de biodiesel e mais 15 mil hectares de algodão, garantindo ao agricultor familiar preço mínimo na comercialização dos produtos. O Programa deve beneficiar 12 mil agricultores familiares em 32 municípios,

grande parte localizados nos Territórios da Cidadania Açu-Mossoró, Sertão do Apodi e Mato Grande (MDA, 2008). De acordo com o Delegado do Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA) no Rio Grande do Norte, Hugo Manso Júnior, o girassol ocupa atualmente 1,9 mil hectares, plantados pela cooperativa dos agricultores familiares do Mato Grande em parceria com a Petrobras, que financia a semente e fornece assistência técnica. No Rio Grande do Norte funcionam a Usina Experimental de Biodiesel I e a Unidade Experimental de Biodiesel II em Ipanguaçu. Juntas, elas já receberam investimentos de R\$ 20 milhões e produzem 20,4 mil toneladas/ano (RN PRODUZ..., 2008).

O óleo de girassol apresenta alta concentração de ácidos graxos insaturados, principalmente linoléico e oléico, baixo teor de ácido linolênico e cerca de 15% de ácidos graxos saturados, geralmente palmítico e esteárico (MANDARINO, 2005 apud TELLES, 2006). O elevado teor de ácidos graxos insaturados torna o óleo de girassol adequado do ponto de vista nutricional, já o baixo teor de ácido linolênico favorece a estocagem do óleo mantendo sua qualidade (**Figura 3.12**).

A composição em ácidos graxos é afetada pela temperatura média durante o cultivo, isto é, quanto mais baixa a temperatura durante a época de maturação do grão no campo, maior será o teor de ácidos graxos poliinsaturados no óleo (BALLA et al., 1997 apud TELLES, 2006). Os ácidos graxos predominantes são: mirístico (0,1%), palmítico (5,8 – 6,6%), palmitoléico (0,1%), esteárico (3,8 – 5,2%), oléico (16 – 23,8%), linoléico (64,6 – 71,5%), linolênico (0,1 – 0,4%), arquídico (0,2 – 0,4%), gadoléico (0,1 – 0,3%), behênico (0,6 – 0,8%) e lignocérico (0,1%) (MANDARINO, 2005 apud TELLES, 2006).

De acordo com sua utilização, há dois tipos de sementes de girassol: as oleosas e as não-oleosas. As sementes não-oleosas também chamadas de “*confectionery varieties*”, são maiores, pretas, com listras, apresentam casca grossa (40 a 45% do peso da semente), facilmente removível. São torradas, embaladas e consumidas pelo homem como amêndoas, misturados em granolas, bolos e *snacks*, ou como ração para pássaros. As sementes oleosas são menores e suas cascas bem aderidas, representando 20 a 30% da massa da semente. No cultivo de girassol para a extração de óleo utiliza-se a semente negra, cuja composição varia de 38 a 50% de óleo e 20% de proteínas (ÚNGARO, 1986 apud TELLES, 2006).



Figura 3.12 – Flor, semente e óleo de girassol (*Helianthus annuus L.*).

Uma das principais características do girassol, quando comparado a outras oleaginosas, é a facilidade do seu processamento. As sementes de girassol são processadas inteiras e à temperatura ambiente (dispensando cozimento prévio). Isso é possível devido à rotação relativamente alta, aliada ao teor de cascas, o que produz atrito, aquecendo o grão dentro da máquina, facilitando a extração do óleo (TURATTI, 2000). O óleo de girassol pode ser produzido industrialmente e/ou artesanalmente. Industrialmente os grãos de girassol são limpos, secos e descascados, são prensados e em seguida passam pelo processo de extração por solvente, normalmente o hexano, em extratores apropriados e seguros. O produto assim obtido é refinado através de diferentes tratamentos que incluem a degomagem, a neutralização, o branqueamento e a desodorização (TURATTI; PORTAS, 2001). Artesanalmente, em pequena escala, pode-se obter o óleo de girassol a partir de prensagem contínua dos grãos, seguida de filtração ou decantação, para separação dos resíduos.

3.6 CATÁLISE

A catálise pode ser apresentada como o conjunto dos processos e conhecimentos que se tem para aumentar a velocidade das reações químicas ou modificar o caminho delas, sem usar radiações ou alteração de parâmetros reacionais clássicos de temperatura, pressão, concentração. Daí infere-se que o uso de catalisadores, considerado como uma das variáveis (além da temperatura, pressão, composição e tempo de contato), permite controlar a velocidade e direção de uma reação química (CIOLA, 1981).

A catálise é homogênea quando os reagentes e os catalisadores fazem parte de uma fase única, gasosa ou líquida, os produtos, entretanto, podem pertencer a uma fase diferente. A catálise heterogênea, chamada também de catálise de contato, implica numa transformação

química onde o catalisador, quase sempre um catalisador sólido, reagentes e produtos estão em fases diferentes. A reação se desenvolve sobre pontos específicos da superfície do sólido, chamados sítios catalíticos; a velocidade da reação, em casos ideais, é diretamente proporcional ao número desses sítios. Este número cresce geralmente com a área específica ou total do catalisador (LEMCOFF, 1977).

Para a indústria, a catálise heterogênea é mais vantajosa e de maior importância. O emprego de catalisadores líquidos acarreta diversos problemas técnicos e ambientais, como corrosão, formação de rejeitos e separação dos produtos obtidos, do catalisador e dos solventes utilizados (CABOT et al., 2001; MACIEL et al., 2004). Tais problemas são minimizados com o uso de catalisadores sólidos, que facilitam a separação dos produtos e, em muitos casos, podem ser regenerados e reutilizados, provocam pouca ou nenhuma corrosão, são de fácil manuseio e possibilitam fácil reinício de processos contínuos em reações de leito fixo, possuem alta estabilidade térmica e apresentam também, altas atividades e seletividades perante vários tipos de reação (CIOLA, 1981).

3.6.1 Catálise Homogênea e Heterogênea

A catálise homogênea é utilizada industrialmente para a produção de biodiesel por apresentar uma cinética rápida e permitir o uso de condições brandas de reação. Sabe-se que os catalisadores mais utilizados, os hidróxidos e metóxidos alcalinos, apresentam dificuldades na separação do biodiesel, requerendo etapas de purificação. Com o intuito de sanar estes problemas, Abreu *et al.* (2004) propuseram o uso de complexos metálicos do tipo $ML_2(H_2O)_2$ onde, $M = Sn, Pb, Zn$; e $L = 3$ -hidroxi-2-metil-4-pirona. Nestes experimentos, foi avaliada a influência do tipo de óleo vegetal e álcool. Entretanto neste estudo o valor máximo de conversão alcançada foi de 37%, obtido com o uso de catalisadores com Sn^{2+} , óleo de soja e metanol.

A catálise heterogênea se apresenta como uma alternativa potencialmente capaz de melhorar os métodos de síntese, eliminando os custos adicionais do processo associados à purificação para remoção do catalisador, etapa necessária na catálise homogênea (SCHUMACHER et al., 1996). Os custos da produção de biodiesel podem certamente ser reduzidos com a substituição da catálise homogênea pela heterogênea, obtendo-se uma melhor qualidade dos ésteres e glicerol. Atualmente, a procura por catalisadores sólidos que

possam vir a substituir ácidos e bases utilizados em fase líquida na reação de transesterificação, vem sendo o objetivo de muitas pesquisas na área da catálise (CORMA, 2006).

Dentre as vantagens do processo catalítico heterogêneo, podem ser citadas (CIOLA, 1981):

- a) A fácil reutilização do catalisador sólido;
- b) Não há a produção de emulsões de glicerina na fase orgânica;
- c) Pode-se eliminar as etapas de lavagem do biodiesel para a separação da glicerina e do catalisador;
- d) A possibilidade de utilização de matérias primas de menor qualidade e consequentemente de menor custo.

A principal limitação encontrada nos catalisadores heterogêneos usados para a transesterificação é que estes não se apresentam tão ativos quanto os homogêneos e, em geral, necessitam de condições experimentais mais severas ou tempos de reação maiores para alcançar valores de conversão similares aos obtidos no processo homogêneo.

No contexto de pesquisas e desenvolvimento de novos catalisadores sólidos para a produção de biodiesel, o Instituto Francês de Petróleo (IFP) desenvolveu um catalisador heterogêneo composto por ZnO, Al₂O₃ e ZnAl₂O₄ que se mostrou ativo em reação de transesterificação de óleos vegetais com metanol a 230 °C e 50 atm (STERN, 1999 apud ALBUQUERQUE, 2008).

Lopez et al. (2005) estudaram a transesterificação de triglicerídeos com metanol na presença de uma série de catalisadores ácidos e básicos. Neste estudo foi observado que os catalisadores mais ativos a 60 °C foram a Amberlite-15, Nafion NR50, zircônia sulfatada e ETS-10 (titanosilicato microporoso de Na e K), podendo ser assim alternativas adequadas ao uso de catalisadores em fase líquida. Entretanto, quando estes autores exibiram as atividades dos catalisadores em relação à quantidade de sítio ativo, os catalisadores WO_x/ZrO₂ e SO_x/ZrO₂ exibiam valores similares ao H₂SO₄. Além disso, foi observado ainda neste trabalho a lixiviação do sódio quando se utilizou ETS-10 e também que a desativação do WO_x/ZrO₂, Nafion NR50 e da Amberlite-15 era desprezível.

Bases orgânicas nitrogenadas fortes (guanidinas e biguanidinas) também foram estudadas como catalisadores, tanto dissolvidas em metanol, quanto imobilizadas sobre poliestireno (TODA, 2005). Em ambos os casos, os catalisadores mostraram boa atividade

catalítica em reações de transesterificação de óleos vegetais, apresentando conversões superiores a 90% após 15 min de reação. Além disso, foi observado ainda que esses catalisadores podem ser utilizados até 15 vezes sem alterações significativas na sua eficiência.

O uso de catalisadores sulfonados suportados em carbono foi descrito por Toda et al. (2005). Estes catalisadores mostraram atividades inferiores à atividade do ácido sulfúrico líquido, mas valores superiores quando comparados aos catalisadores sólidos convencionais. Gryglewicz (1999 apud ALBUGUERQUE, 2008) avaliou o comportamento de uma série de catalisadores básicos de metais alcalinos terrosos tais como, MgO, CaO, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, NaOCH₃ e Ca(OCH₃)₂ na reação de produção de ésteres metílicos a partir de óleo de colza e metanol. Este estudo mostrou que a transesterificação deste óleo pode ser catalisada de forma efetiva pelos compostos básicos derivados de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Os catalisadores a base de cálcio, devido a sua solubilidade no meio reacional, apresentaram-se menos ativos que o hidróxido de sódio, entretanto são mais baratos e, mesmo dissolvendo-se, podem vir a diminuir as etapas de purificação e subprodutos da reação de produção do biodiesel. Os mesmos tipos de catalisadores foram testados por Albuquerque (2008) para transesterificação do butirato de etila com metanol e verificou uma conversão pequena quando aplicados a transesterificação de óleos vegetais, quando a temperatura de ativação foi de 800°C para óxidos de Magnésio e Cálcio, 500°C para óxidos de Magnésio e Alumínio e HTcom, a relação molar metanol:butirato de etila foi igual a 4:1, a temperatura da reação igual a 60°C e o tempo de reação igual a 3h (**Figura 3.13**).

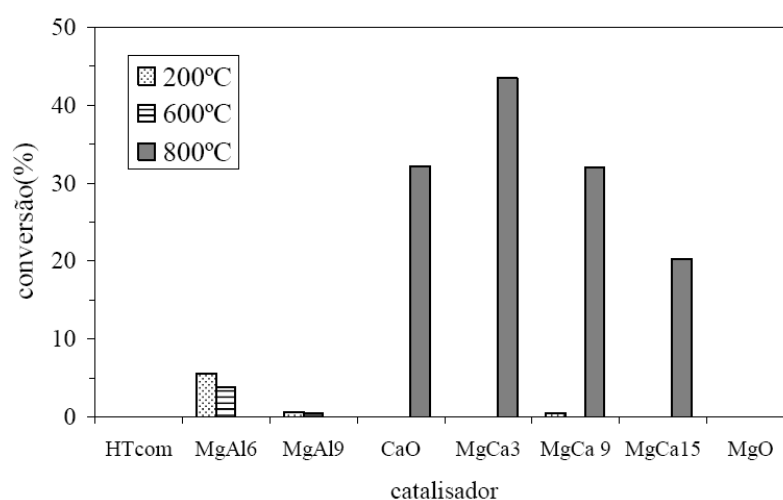


Figura 3.13 – Conversão do butirato de etila através da transesterificação metílica.

O emprego de diferentes óxidos metálicos em reações de transesterificação também é reportado na literatura por diversos autores (CANTRELL et al., 2005; CLIMENT et al., 2004; REDDY et al., 2006; SUPLES et al., 2004; ZHU et al., 2006). O uso de óxidos metálicos nanocristalinos tais como, CaO, MgO, ZnO, Al₂O₃, TiO₂, CeO₂ em reações de produção de biodiesel a partir de óleo de soja e metanol foi estudado e verificado uma conversão de 99% para o CaO independente da área superficial, sendo observada a desativação deste catalisador após sete ciclos de reação (REDDY et al., 2006; ALBUQUERQUE, 2008).

Dentre os demais óxidos, o único que também mostrou atividade foi o MgO, mas com apenas 6% de conversão. Outro estudo envolvendo o CaO revelou que sua força básica é suficiente para transesterificar óleos vegetais obtendo 93% de conversão, mostrada na **Figura 3.14**, em que é mostrada a evolução da conversão da reação de transesterificação do óleo de girassol com metanol, cujo tempo de reação foi igual a 3h, a temperatura de ativação igual a 800°C para MgCa3 e 500°C para MgAl6 e HTcom; com razão molar metanol:óleo de girassol igual a 12:1, a temperatura de reação igual a 60°C (ALBUQUERQUE et al., 2008). Entretanto foi preciso a adição de agentes descalcificantes para eliminar o CaO lixiviado no meio reacional.

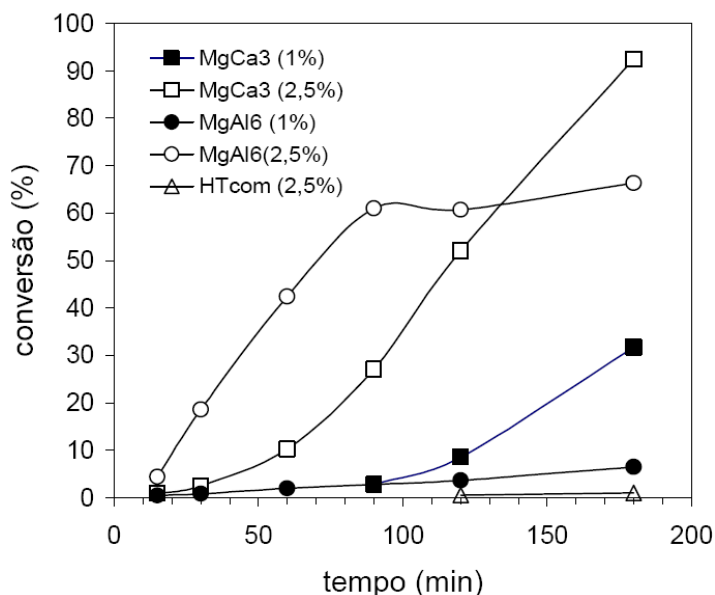


Figura 3.14 – Curva da evolução da conversão da transesterificação metílica do óleo de girassol.

3.6.2 Catalisadores

Os catalisadores são substâncias que em pequenas quantidades, aumentam a velocidade de uma reação para se atingir o equilíbrio químico, sem serem consumidos no processo. Um catalisador deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, pouco friável, possuir uma atividade longa (vida útil longa) e se, por qualquer fenômeno, perdê-la, ser possível restaurá-la ao nível inicial, economicamente, por meio de uma reação química facilmente exequível (CIOLA, 1981).

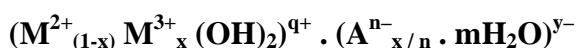
A atividade é uma medida da eficiência do sólido em transformar moléculas de reagente em moléculas de produto. Uma medida absoluta da atividade catalítica seria o número de moléculas que reagem na unidade de tempo, por cada sítio ativo; contudo, é geralmente difícil determinar inequivocamente o número de sítios ativos do catalisador. Em geral, os catalisadores desativam, ou seja, sofrem uma perda de atividade ao longo de sua vida útil. Dentre as causas dessa desativação estão: o envenenamento, provocado por uma adsorção química forte de impurezas da alimentação sobre os centros ativos do catalisador, ocasionando a diminuição do número desses centros; a incrustação ou deposição de material não reativo sobre a superfície do catalisador, obstruindo o acesso ao interior da estrutura (porosa); e transformações no estado sólido, incluindo-se aí as reações químicas entre as diversas fases sólidas ou das fases sólidas com componentes da fase gasosa, as transformações estruturais e a sinterização, provocando a diminuição da área superficial do material (CIOLA, 1981).

Um bom catalisador deve ser seletivo para a reação de nosso interesse. A seletividade do catalisador exprime a preferência na formação de um produto desejado, em comparação a todos os produtos obtidos. Pretendendo-se que o catalisador favoreça um dos produtos possíveis, já que na maioria dos processos existe a possibilidade de ocorrerem reações secundárias, a seletividade é, porque não, a propriedade mais importante do catalisador. A formulação do catalisador determina fundamentalmente a sua seletividade. Uma vez conhecido o mecanismo reacional pode se definir as condições, as quais se deve submeter o catalisador para favorecer a reação. Quando essas condições forem diferentes para as várias reações possíveis, o catalisador que satisfizer os requisitos de apenas uma delas será seletivo para essa reação particular (LEMCOFF, 1977).

3.7 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs)

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) ou Hidrotalcitas (HT) formam um grupo de argilas do tipo aniônica, que consiste em camadas positivamente carregadas de óxido de metal (ou hidróxido de metal) com intercadas de ânions, como o carbonato. O termo “argila aniônica” é usado para designar hidróxidos duplos lamelares, sintético ou natural, contendo no seu domínio interlamelar espécies aniônicas. Troca dos cátions de metal, como também intercalação das camadas aniônicas podem conduzir a uma gama extensiva de propriedades catalíticas e adsorptivas, com particular estabilidade a gases úmidos e condições de altas temperaturas (DING et al., 2000a, 2000b; SHEN et al., 1994; YAMAMOTO et al., 1995). O excesso de cargas positivas dos hidróxidos duplos lamelares é compensado por ânions e moléculas de água presentes em posições intersticiais (KUNG ; KO, 1996; LÓPEZ-SALINAS et al., 1997).

Esses materiais têm sido utilizados como catalisadores e precursores de suportes catalíticos. Também apresentam outras aplicações como trocadores de íons, filtros, agentes descolorizantes, adsorventes industriais, estabilizadores poliméricos, aparelhos óticos e precursores cerâmicos (OOKUBO et al., 1994; YONG; RODRIGUES, 2002). Os hidróxidos duplos lamelares são representados pela fórmula geral:



Onde: $M^{2+} = Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}$;

$M^{3+} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$;

$A^{n-} = CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, OH^-$;

$x =$ geralmente entre 0,20 e 0,33.

Compostos tipo hidrotalcita apresentam estrutura similar à da brucita, tipicamente observada no $Mg(OH)_2$, na qual os íons Mg^{2+} estão octaedricamente rodeados por seis hidroxilas e os diferentes octaedros compartilham lados para formar camadas infinitas, que são empilhadas umas sobre as outras e mantidas unidas por interações de hidrogênio (CAVANI et al., 1991). Quando alguns íons Mg^{2+} são substituídos por cátions com carga maior, mas raio iônico similar, as camadas tipo brucita tornam-se positivamente carregadas e a neutralidade elétrica é mantida por ânions de compensação localizados no espaço

interlamelar, que também contém moléculas de água. A estrutura dos HDLs é mostrada nas **Figuras 3.15 e 3.16** (RIVES; ULIBARRI, 1999).

Íons M^{2+} e M^{3+} podem ser acomodados no centro da configuração de grupos OH^- nas camadas tipo brucita, desde que tenham raio iônico similar ao do Mg^{2+} , para formar compostos do tipo hidrotalcita; caso contrário, espécies com diferentes simetrias podem ser formadas (CAVANI et al., 1991).

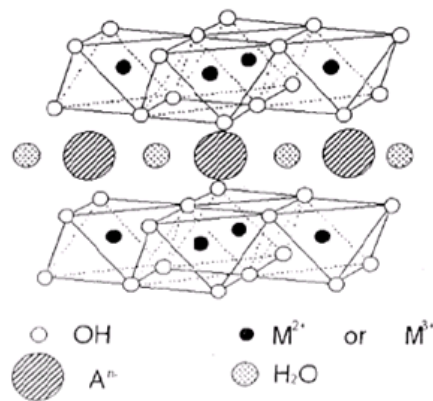


Figura 3.15 – Modelo da estrutura cristalina para o HDL.

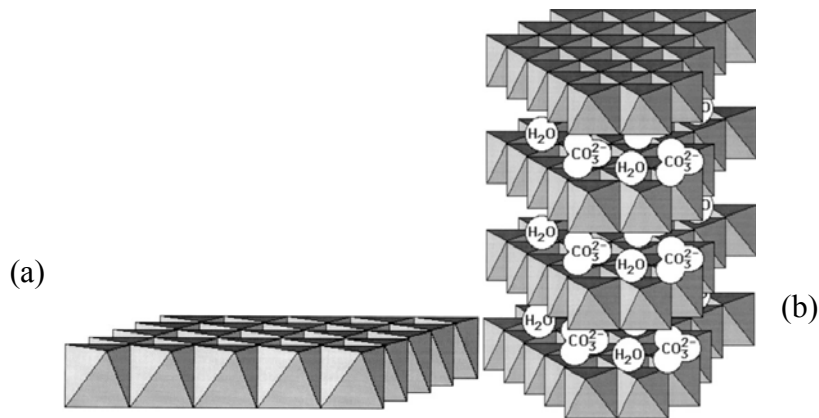


Figura 3.16 – Estrutura de (a) Brucita $Mg(OH)_2$, os cátions Mg^{+2} ocupam os centros dos octaedros, que compartilham arestas, cujos vértices são ocupados por ânions hidroxilas; (b) material do tipo hidrotalcita onde os centros dos octaedros são ocupados por cátions di e trivalentes, os vértices são ocupados por ânions hidroxilas e entre as camadas estão localizados os ânions interlamelares e a água.

Outro fator importante na composição da hidrotalcita é a razão molar x , que equivale à quantidade de íons M^{2+} substituídos por M^{3+} . Essa razão afeta as características físico-químicas e reacionais do sólido. Não obstante a afirmação de que hidrotalcitas possam existir para valores de x entre 0,1 e 0,5, muitas indicações mostram que é possível obter hidrotalcitas puras somente para valores entre 0,2 e 0,33 (CAVANI et al., 1991; DI COSIMO et al., 1998;

REICHLER, 1985). Hidróxidos simples de magnésio ou misturas com aluminato têm sido obtidos para valores fora desse intervalo.

A formação de hidrotalcita pura também foi reportada quando se opera com excesso de alumínio. Nesse caso, é provável que a formação de fases amorfas como gibsite $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ também ocorram (PAUSCH et al., 1986). Os íons Al^{3+} na camada tipo brucita permanecem distantes umas das outras, devido à repulsão de cargas positivas. Para valores de x menores que 0,33, o alumínio octaédrico não tem vizinhos, já para valores maiores de x , o aumento do número de vizinhos do alumínio leva à formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Do mesmo modo, baixos valores de x levam a uma alta densidade de magnésios octaédricos na camada tipo brucita, agindo como núcleos para a formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Segundo Allmann (1970), as moléculas de água e os ânions estão localizados na região interlamelar e as propriedades físicas e estruturais evidenciam a natureza desordenada dessa região. O teor de água depende da temperatura, pressão de vapor da água e da natureza dos ânions presentes. Por exemplo, argilas aniônicas contendo nitratos ou carbonatos podem perder aproximadamente um terço de sua água interlamelar a baixas temperaturas. Além disso, em sólidos microcristalinos, uma grande quantidade de água pode ser adsorvida na superfície dos cristalitos.

O espaçamento interlamelar observado com carbonato é comparável ao encontrado em íons monovalentes, o que foi relacionado à forte ligação de hidrogênio que ocorre nas hidrotalcitas contendo carbonato. Os baixos valores encontrados para o ânion hidroxila é devido ao fato do seu raio atômico ser semelhante ao da água, assim como pelas fortes pontes de hidrogênio existentes entre a água e as hidroxilas das camadas de brucita. Quando se utiliza o nitrato, nota-se um espaçamento elevado, quando comparado com outros íons monovalentes, devido à necessidade de uma maior quantidade de íons monovalentes que divalentes para compensar a carga positiva. Também é devido ao maior espaço ocupado pelo íon nitrato na intercamada quando comparado a outros íons (BISCH, 1980). A grande versatilidade do material está em poder substituir as camadas de cátions e intercamadas de ânions presentes no mesmo, aumentando sua especificidade (YAMAMOTO et al., 1995).

Todavia, os espaços vazios que aparecem entre essas camadas resultam numa alta capacidade de adsorção, principalmente para a adsorção de CO_2 . Além disso, a área superficial e volume de poros para algumas hidrotalcitas calcinadas (aproximadamente 500 °C), podem ser de 1,25 a 6 vezes maior, por causa da formação de poros devido à expulsão de moléculas de água e CO_2 , alterando assim, o tamanho e a forma do cristal (LÓPEZ-SALINAS et al., 1997). Utiliza-se a hidrotalcita como precursor de catalisadores óxidos na reação de

oxidação da amônia e obtêm-se catalisadores com grande área superficial, revelando-se um material de baixo custo e com futuras aplicações em processos de recuperação do meio-ambiente (TROMBETTA et al., 1997).

A hidrotalcita, devido aos seus sítios aniônicos responsáveis pela troca iônica, pode ser preparada de forma reprodutiva e livre de contaminantes (quando o quartzo envolve argilas naturais), por isso ela é uma argila modelo de fundamental importância para estudos de fenômenos de adsorção de surfactantes, bem como para remoção de contaminantes orgânicos (YAMAMOTO et al., 1995).

Alguns estudiosos, tais como Reichle e Kuma (1989 apud CREPALDI, 1998) utilizaram várias combinações destes cátions di e trivalentes na síntese de HDLs, obtendo resultados variados, dependendo da composição e do método de síntese utilizados. A razão entre os cátions di e trivalente nos HDLs (M^{2+}/M^{3+}) pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de x (na fórmula geral) de $0,5 > x > 0,14$. Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo grande influência sobre as propriedades do material como cristalinidade e troca iônica. De forma geral um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material; o efeito é um pouco mais complexo sobre as propriedades de troca iônica: uma redução nesta razão, ou aumento da densidade de carga, dificulta cineticamente a troca e o contrário diminui a capacidade total de troca (CREPALDI et al., 1998). Na literatura encontra-se a intercalação de inúmeras espécies aniônicas, dentre as quais podem ser mencionadas:

- haletos (F^- , Cl^- , Br^- , I^-)
- oxo-ânions (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-})
- ânions complexos ($[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$)
- polioxo-metalatos ($V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$)
- ânions orgânicos (alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas)

Raros são os exemplos de hidróxidos duplos lamelares contendo mais de um ânion em seu domínio interlamelar. Uma fase contendo dois ânions intercalados, distribuídos ao acaso, deve se apresentar como uma única fase no padrão de raios X. Assim não é possível se provar a existência de dois ânions interlamelares por este método. Outras técnicas que podem ser utilizadas são a análise química e a espectroscopia no infravermelho.

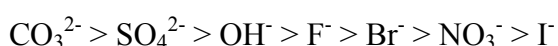
Na preparação de HDLs um fator de grande importância é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial. Quanto maior a capacidade de estabilização mais facilmente o HDL se formará. Outro fator importante, relacionado à natureza do ânion intersticial, é a labilidade do ânion para troca iônica.

As hidrotalcitas podem ser sintetizadas por vários métodos (síntese direta e indireta). Para a síntese direta, utilizam-se os seguintes procedimentos (CREPALDI et al., 1998):

- Método do sal-base ou co-precipitação: consiste na co-precipitação a pH constante, onde uma solução contendo sais de cátions é adicionada à uma solução contendo o ânion a ser intercalado. O pH durante a síntese é controlado e mantido constante através da adição de uma solução alcalina, sob agitação à temperatura ambiente.
- Método do sal-óxido: consiste na reação entre uma suspensão de óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. Nesse caso quantidades constantes da solução do metal trivalente são adicionadas sob uma suspensão do óxido divalente. Essa adição é feita de maneira lenta de forma que se mantenha o pH constante.
- Síntese hidrotérmica: bem menos utilizado, os cátions di e trivalentes são utilizados na forma de óxidos. Os óxidos são suspensos em água onde se adiciona uma solução contendo o ácido cuja base conjugada se pretende intercalar. Em alguns casos no lugar da solução de ácido, se utiliza o seu anidrido, sendo essas reações realizadas sempre sob alta pressão e temperatura.

Os métodos de síntese indireta envolvem a substituição do ânion interlamelar de um HDL precursor (**Figura 3.17**). Os métodos empregados para a substituição do ânion interlamelar são (MARANGONI, 2005):

- Troca iônica direta em solução: Neste método um fator que deve-se dar importância é a capacidade do ânion para estabilizar a estrutura lamelar. A capacidade de estabilização de alguns ânions pode ser ordenada como:



Esta série torna a reação de troca iônica dependente da carga e também dependente do tamanho, e geometria do ânion a ser substituído, bem como do ânion a ser intercalado (PREVOT, 2000). Assim a troca iônica é processada em uma solução concentrada do ânion

de interesse, e normalmente um HDL contendo íons cloreto ou nitrato é utilizado como precursor. O ânion a ser intercalado deve apresentar maior capacidade de estabilização da lamela do que o precursor, além de estar presente em quantidade suficiente para deslocar o equilíbrio no sentido da troca (Equação 1).



- Troca iônica do ânion interlamelar do precursor em meio ácido: Neste método utiliza-se como precursor um HDL contendo carbonato ou um ânion orgânico intercalado. Isto é justificável pelo fato destes ânions serem protonáveis em valores de pH baixo. Para o ânion carbonato, como o mesmo é eliminado do meio reacional na forma de dióxido de carbono, é possível a utilização de soluções diluídas do ânion a ser intercalado. Ânions orgânicos também podem ser intercalados por este método, desde que sejam estáveis em meio ácido. Uma desvantagem deste método é que o ataque ácido provoca uma destruição parcial das lamelas do HDL.

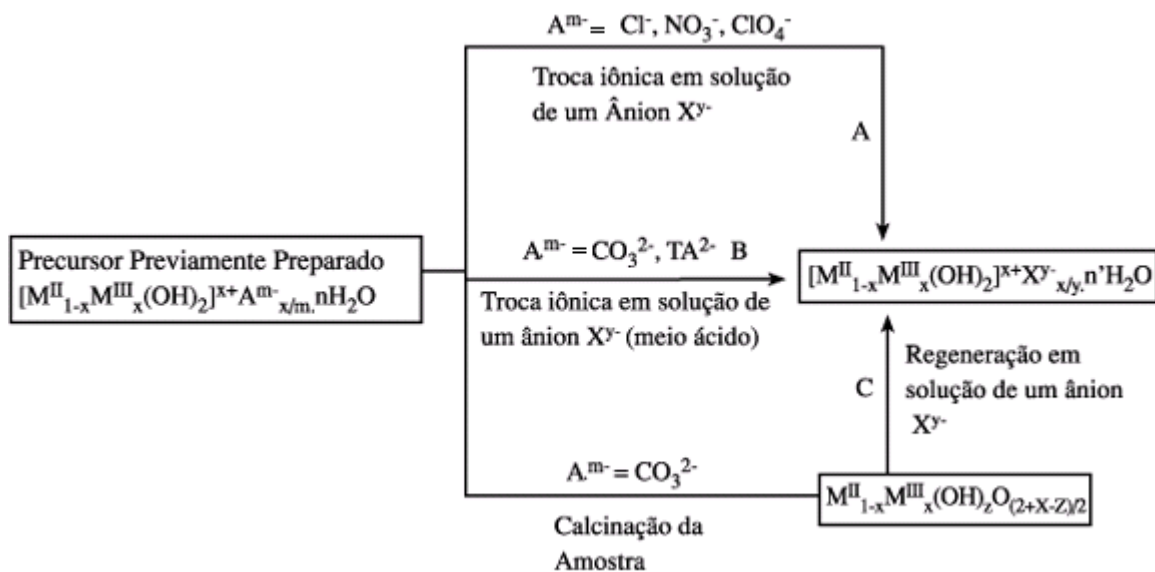


Figura 3.17 – Métodos empregados para substituição do ânion interlamelar: (A) troca iônica em solução; (B) troca iônica com protonação do ânion interlamelar do precursor; (C) regeneração do precursor calcinado.

- Regeneração do precursor calcinado, em meio contendo o ânion a ser substituído: Esta técnica se utiliza de uma propriedade dos HDLs conhecida como “efeito memória”, onde o HDL precursor é primeiramente calcinado a uma temperatura média de 500°C onde nesta etapa é gerado um óxido duplo do HDL. Quando este óxido entra em

contato com uma solução básica contendo o ânion de interesse, este recupera a estrutura lamelar do HDL, intercalando o ânion presente na solução (CREPALDI, 1998; PREVOT, 2000).

Dependendo de sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas, os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações, entre as aplicações mais exploradas podemos citar o uso como catalisadores e como suporte para catalisadores, como adsorventes e trocadores aniônicos, em aplicações farmacêuticas, além de outras aplicações potenciais (CREPALDI, 1998; FORANO, 2004).

A preparação de uma argila aniônica tem como base uma substituição isomórfica na estrutura do hidróxido de um metal, em um certo estado de oxidação, por um outro (ou o mesmo) em um estado de oxidação diferente. Assim as regras do isomorfismo e isodimorfismo são válidas. Desta forma, alguns aspectos são importantes para prever se um dado par de cátions pode formar um hidróxido duplo lamelar. Dentre estes aspectos há de se destacar: (1) diferença entre os raios iônicos dos cátions; (2) número de coordenação; (3) tamanho da esfera de coordenação; (4) energia de retículo (VALIM, 1988).

Cátions com raios iônicos muito diferentes provavelmente não formarão um hidróxido duplo e sim os respectivos hidróxidos simples. Para formar o hidróxido duplo, o número de coordenação dos cátions em seus hidróxidos deve ser o mesmo. Entretanto, não é suficiente que os cátions tenham o mesmo número de coordenação, também é importante que os tamanhos dos cátions mais os ligantes (hidroxilas) sejam próximos. Este tamanho é influenciado pelo raio iônico, carga e orbitais disponíveis do cátion. Além disto, as energias reticulares para os hidróxidos dos dois cátions devem ser próximas (VALIM, 1988).

A maioria dos HDLs conhecidos possuem cátions com raio iônico entre 0,5 e 0,74 Å. Para cátions “grandes” (Ca^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+}), o arranjo octaédrico torna-se instável, causando uma distorção para o interior do domínio interlamelar, com uma coordenação 6+1, com o cátion deslocado em relação ao plano central da camada (ROY et al., 1992).

Deve-se considerar ainda, as possíveis reações entre os cátions. Existe a possibilidade de reações de oxi-redução, tanto em meio ácido (na solução dos cátions), quanto em meio básico (após a mistura dos dois cátions com a base). Alguns autores afirmam que para certos sistemas, dependendo da composição, a formação de HDLs não é possível (REICHLE, 1986). Alguns destes sistemas são: $[\text{Cu-Cr-CO}_3]$ e $[\text{Mn-Cr-A}^m]$. Estas reações de oxi-redução podem ainda ocorrer durante o tratamento hidrotérmico, que é realizado para formar HDLs de melhor qualidade.

A reconstituição da estrutura de hidrotalcita foi observada por Sychev et al. (2001), ao utilizarem material calcinado a 500° C, dissolvido com agitação em 100 ml de água destilada a 100° C por 40 minutos e secado a 110° C durante toda a noite. Observou-se que através da reidratação, ocorreu a regeneração da estrutura inicial da hidrotalcita, cuja reconstrução depende da temperatura de aquecimento assim como da decomposição química.

Segundo Rey e Fornés (1992), desidratação, desidroxilação e descarbonatação são processos reversíveis à temperatura ambiente, e essa reversibilidade está associada à temperatura de calcinação, ou seja, quanto maior a temperatura menor a reversibilidade. O comportamento reversível ocorre em poucas hidrotalcitas e o mecanismo de reconstrução depende de que o óxido residual obtido após a decomposição recupere no mínimo 95% da massa original quando reidratado e que os difratogramas de raios X exibam o reaparecimento das linhas referentes às reflexões nos planos 003.

3.7.1 Impregnação com Iodeto de Potássio - KI

O Biodiesel é usualmente preparado em presença de catalisadores homogêneos básicos ou ácidos. O processo catalítico ácido usa geralmente ácido sulfônico e ácido clorídrico como catalisadores; contudo, a reação é muito longa (48–96h) usando refluxo de metanol e necessariamente alta razão molar de metanol/óleo (30–150:1 por mol) (SILER-MARINKOVIC; TOMASEVIC, 1998). Hidróxido de potássio, hidróxido de sódio e seus carbonatos, assim como alcóoxidos de potássio e sódio, tal como NaOCH₃, são normalmente usados como catalisadores básicos nessa reação (DMYTRYSHYN et al., 2004 apud ZABETI, 2009).

Em escala laboratorial, muitos catalisadores heterogêneos vêm sendo desenvolvidos para catalisar reações de transesterificação de óleos vegetais com metanol. Por exemplo, Xie et al (2006) avaliou a eficiência catalítica do potássio suportado em alumina como catalisador sólido básico transesterificação do óleo de soja para biodiesel. O catalisador foi preparado pelo método de impregnação da solução aquosa de nitrato de potássio em alumina. Os resultados demonstraram que o catalisador calcinado a 500 °C e embebido com 35% em peso de KNO₃ apresentou melhor atividade. Usando o método *Hammett* como indicador, a basicidade foi de 6,75 mmol/g e a correlação entre a performance do catalisador e os sítios básicos na superfície do material, se deve, provavelmente, a atividade de K₂O e Al–O–K,

detectada na superfície. A maior conversão de óleo atingiu 87%, depois de um tempo de reação de 8h com uma razão molar de metanol/óleo de soja de 15:1 e com 6,5% em peso de catalisador (ZABETI et al., 2009).

Em outro trabalho, Xie e Li (2006) usaram iodeto de potássio suportado em alumina como catalisador sólido básico para a metanolise do mesmo óleo para o estudo do efeito de “embebecimento” no total de KI no suporte e as temperaturas de calcinação na conversão. A otimização do catalisador foi obtida quando foi embebido, ou impregnado, 35% em peso de KI no suporte e calcinado a 500 °C por 3h. O método de *Hammett* indicou uma basicidade de 1,57 mmol/g. Esses resultados foram diretamente correlacionados com a conversão do óleo, atingindo um máximo de 96%. A reação foi realizada com uma razão molar de óleo/metanol de 1:15, contendo catalisador em 2,5% em peso e 8h de tempo reacional. A **Tabela 3.4** representa o efeito do precursor do catalisador em comparação com a atividade do K/Al₂O₃ sintetizados por dois diferentes precursores. Ambas as reações foram realizadas com a razão molar álcool/óleo vegetal de 15:1, contendo catalisador de 2,5% em peso e 8h de tempo de reação. Como é mostrado na tabela, a basicidade do KI/Al₂O₃ é menor que a basicidade do KNO₃/Al₂O₃, contudo a maior conversão foi obtida usando KI/Al₂O₃, o que implica no efeito do tipo de precursor na atividade catalítica (ZABETI et al., 2009).

Tabela 3.4 – Efeito do tipo de precursor na atividade catalítica

Catalisador*	Impregnação do material (% em peso)	Sítios ativos (mmol/g)	Quantidade de catalisador (% em peso)	Conversão (%)
Al ₂ O ₃ /KNO ₃	35	6,75	2,5	37
Al ₂ O ₃ /KI	35	1,57	2,5	96

*Ambos os catalisadores foram ativados a 500 °C e 3h.

A estrutura dos hidróxidos duplos lamelares, quando calcinada, torna-se uma estrutura composta por óxidos mistos dos metais que compõem o material de origem, no caso do tipo hidrotalcita, os metais são magnésio e alumínio, logo, formam óxidos mistos de magnésio e alumínio, ou seja, MgO.Al₂O₃, caracterizando esse óxido de alumínio como um suporte de alumina, a qual é derivada da hidrotalcita. Dessa forma, os HDLs se apresentaram como um material propício para a impregnação de iodeto de potássio (BELLOTO et al., 2002).

3.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.8.1 Difração de Raios X

Em 1895, William Röntgen descobriu os raios-X, os quais foram definidos como radiações eletromagnéticas cujo comprimento de onda varia de 0,1 a 100 Å. A técnica de Difração de raios-X baseia-se no uso dessas radiações de forma controlada em um equipamento para se obter informações sobre as propriedades de um determinado material. Essa técnica tem muitas aplicações, dentre elas podemos citar (SANTOS, 1988):

- a) Determinação da estrutura cristalina e grau de cristalinidade;
- b) Identificação e análise quantitativa de fases;
- c) Determinação de parâmetros da cela unitária;
- d) Determinação da textura e tamanho dos cristalitos.

O material pode ser analisado na forma de sólidos em pó, monocristais, matrizes, folhas e fibras. As amostras consistem em monocristais de 0,1 a 0,5mm de lado e pós (da ordem gramas). Apesar de ser bastante empregada em catálise, principalmente na determinação da estrutura cristalina de zeólitas e peneiras moleculares, a técnica apresenta também suas limitações, dentre elas:

- a) Usada apenas em materiais cristalinos. Materiais amorfos geralmente não reproduzem difração proveitosa.
- b) Picos sobrepostos podem atrasar a identificação na análise quantitativa.
- c) Efeitos de matriz: materiais fortemente difratados podem encobrir os fracamente difratados.
- d) Amostras fluorescentes podem elevar a linha de difração ou pode causar saturação em certos tipos de detectores.

A equação básica da difração é apresentada como (SANTOS, 1988):

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

(Equação 2)

Onde n é a ordem de reflexão ($n = \{1,2,3,\dots\}$), λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência entre os planos reticulados. A equação (Equação 2) pode ser obtida pela análise matemática da **Figura 3.18** que representa um plano cristalino. O princípio de obtenção dos raios-X consiste em se excitar átomos ou íons no interior de uma fonte selada, mantida sobre alto vácuo (FORMOSO et al., 1985). Este tubo consiste basicamente de um filamento aquecido (cátodo), geralmente de tungstênio, funcionando como fonte de elétrons, e um alvo (ânodo) que pode ser formado por diversos metais (cobre, molibdênio, cobalto, etc). A aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo faz com que os elétrons emitidos pelo filamento incandescente sejam acelerados em direção do ânodo, quando estes colidem com metal do ânodo ocorre a transformação da energia cinética adquirida pelos elétrons em calor e, em menor extensão em raios-X. Através de uma pequena abertura, essa radiação primária deixa o tubo e segue em direção ao material a ser analisado.

Um método bastante empregado para a análise de raios-X é o método do pó, o qual é aplicado para materiais difíceis de se preparar a partir de monocristais (SETTLE, 1997). O método consiste basicamente em uniformizar a amostra de modo a torná-la um pó fino e homogêneo. Quando esse pó é colocado no porta-amostra do equipamento um grande número de pequenos cristalitos é orientado em todas as direções possíveis. Dessa forma, quando um feixe de raios-X atravessa o material, um número significativo de partículas estão orientadas de tal forma que a condição de Bragg para a reflexão de cada possível distância interplanar seja obedecida (Equação 2).

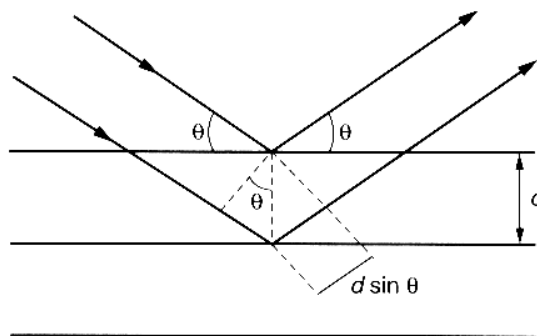


Figura 3.18 – Esquema representativo para formulação da lei de Bragg.

A difração de raios (DRX) pelo método do pó é utilizada de maneira rotineira para identificar as fases cristalinas dos materiais sintetizados. É uma técnica adequada para o estudo de misturas de fases cristalinas, uma vez que cada material possui seu difratograma

característico, permitindo a identificação de todas as fases presentes. A intensidade de cada pico individual é proporcional à quantidade de cada fase cristalina presente, podendo-se dessa forma realizar um estudo quantitativo das fases que compõe a mistura (SILVA, 2005). O cálculo da cristalinidade relativa é feito através da seguinte equação (Equação 3):

$$\% \text{ Cristalinidade} = \frac{\sum \text{área da amostra}}{\sum \text{área do padrão}} \quad \text{(Equação 3)}$$

3.8.2 Termogravimetria (TG/DTG)

A Termogravimetria é um tipo de análise que vem sendo aplicada em várias áreas científicas por possibilitar uma avaliação rápida das transformações ocorridas quando materiais de diferentes naturezas são submetidos a variações de temperatura por um determinado tempo (SOUZA, 2005). A utilização de métodos de análise térmica permite realizar a determinação de muitas propriedades dos materiais, tais como: estabilidade térmica, percentual de água fisissorvida e quimissorvida, pureza, pontos de ebulição, calores de transição, calores específicos, coeficiente de expansão linear, inflamabilidade, reações metal-gás, caracterização de catalisadores, cristalização, caracterização de minerais, caracterização de fibras, controle de produtos cerâmicos, transições do vidro, controle de qualidade de polímeros, etc.

Com todas essas aplicações, as potencialidades da Análise Térmica se tornam bastante abrangentes, compreendendo diversas técnicas. Como por exemplo: crioscopia, ebuliometria, calorimetria, titulações termométricas, análise termoelétrica, análise termomecânica, espectroscopia de refletância dinâmica. Na área de catálise as técnicas termoanalíticas mais empregados são: termogravimetria (TG), derivada da termogravimetria (DTG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A análise térmica através da TG é um experimento que consiste em avaliar a variação de massa de uma determinada substância sob aquecimento ou resfriamento a uma taxa controlada, tendo como variáveis o tempo e/ou temperatura (SOUZA, 2005). O equipamento onde este experimento é realizado é denominado de termobalança e os resultados obtidos são apresentados na formas das curvas TG e DTG. Da análise TG se obtém um gráfico de perda de massa no eixo da ordenada *versus* temperatura ou tempo no eixo da abscissa. A partir da

derivada da curva TG se obtém a curva DTG, que em outras palavras, dá idéia da taxa de perda de massa em função da temperatura ou do tempo. Da curva DTG também podem ser visualizados com boa aproximação o início e o término de cada evento de perda de massa.

A natureza dos processos de transformação, *endo* ou *exotérmicos*, sofridos por uma determinada amostra, assim como a perda de massa devido a essa transformação podem ser determinados pelas técnicas de TG-DTA. Pela técnica de análise termogravimétrica (TG), é possível determinar a temperatura de colapso de uma estrutura cristalina, de onde se tem informação sobre a estabilidade térmica, desde a composição inicial até compostos intermediários que podem se formar devido ao aquecimento, em comparação a um referencial inerte, por exemplo, a alumina (Al_2O_3). Por essa análise é possível verificar a perda de massa de uma amostra com a temperatura, sendo bastante útil na determinação de compostos voláteis, como materiais orgânicos e água, que ficam no interior dos canais dos materiais, após o processo de síntese (SILVA, 2005).

3.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados. Devido a maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

O EDS (energy dispersive x-ray detector, EDX ou EDS) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre

um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual (MALISKA, 2007).

3.8.4 Teste de Basicidade

A acidez ou basicidade de um catalisador é importante para determinar sua atividade e seletividade. Para determinar o tipo, força e quantidade de sítios ácidos e básicos, podem ser utilizados diversos métodos, que podem ser classificados em titulométricos, espectroscópicos através de moléculas-prova e reações-teste. Muitas dessas técnicas requerem o uso de sofisticados equipamentos e técnicas de preparação de amostra.

Para os hidróxidos duplos lamelares, a natureza, densidade e força de sítios básicos na superfície desse material dependem da quantidade de Al^{3+} . Em MgO puros, os sítios básicos fortes referem-se ao ânion O^{2-} , enquanto hidrotalcitas calcinadas contêm, em sua superfície, sítios de baixa basicidade (OH^-), média (pares Mg-O) e forte (O^{2-}) basicidade. A abundância de sítios básicos de baixa e média basicidades está relacionada à quantidade de Al^{3+} . A adição de pequenas quantidades de Al^{3+} a MgO diminui consideravelmente a densidade de sítios básicos na superfície devido ao seu enriquecimento com Al^{3+} (DI COSIMO et al., 1998). Segundo Villanueva (2005) o enriquecimento de alumínio na estrutura de hidrotalcitas leva a aumento da quantidade de ânions carbonato que se combinam com os ânions OH^- , sendo eliminados na forma de bicarbonato, representando sítios de baixa basicidade.

3.8.5 Cromatografia Gasosa (CG)

Cromatografia é uma técnica utilizada para analisar, identificar ou separar os componentes de uma mistura. A cromatografia é definida como um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição desses componentes em duas fases que estão em contato íntimo. Uma das fases permanece estacionária, enquanto a outra se move através dela (SKOOG, 2002).

A separação de gases ou substâncias volatilizáveis baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa). A técnica de desenvolvimento dessa separação é a eluição. O método consiste primeiramente na introdução da mistura de prova ou amostra em uma corrente de gás inerte, normalmente hidrogênio, hélio, nitrogênio ou argônio, que atuarão como gás de arraste. As amostras líquidas vaporizam-se antes da injeção no gás de arraste. O fluxo de gás passa pela coluna empacotada através da qual os componentes da amostra se deslocam a velocidades influenciadas pelo grau de interação de cada componente com a fase estacionária não volátil. As substâncias que têm a maior interação com a fase estacionária são retidas por mais tempo e, por tanto, separadas daquelas de menor interação. À medida que as substâncias eluem da coluna, podem ser quantificadas por um detector, que gera um sinal para um sistema de registro e tratamento dos dados e/ou tomadas para outra análise (HARRIS, 2005).

Existem dois tipos de cromatografia de gás: cromatografia Gás - Sólido (CGS) e cromatografia Gás - Líquida (CGL). A cromatografia Gás - Sólida se baseia na base sólida estacionária, na qual a retenção das substâncias analisáveis é a consequência da absorção física. A cromatografia Gás - Líquida é útil para separar íons ou moléculas dissolvidas em um solvente. Se a solução de amostra estiver em contato com um segundo sólido ou fase líquida, os diferentes solutos interagem com a outra fase em diferentes graus, devido a diferenças de adsorção, intercâmbio de íons, partição, ou tamanho. Estas diferenças permitem que os componentes da mistura se separem usando estas diferenças para determinar o tempo de retenção dos solutos através da coluna capilar (HARRIS, 2005). A **Figura 3.19** mostra uma coluna capilar, que pode variar de 0,1 a 0,5 mm de diâmetro interno e 5 m a 100 m de comprimento. As paredes internas geralmente são recobertas com um filme fino (fração de μm) de fase estacionária líquida ou sólida.



Figura 3.19 – Coluna Capilar usado em cromatografia gasosa.

Para o sistema de injeção de amostra, na maioria das vezes o injetor deve ser aquecido a uma temperatura alta, para que haja vaporização total da amostra e, suficientemente baixa para que não haja decomposição térmica da amostra injetada. Em regra geral, a temperatura do injetor deve ser igual a 50 °C acima da temperatura de ebulição do componente menos volátil. Esse sistema pode se dividir nos seguintes sistemas de injeção em colunas capilares (CHEMKEYS, 2007):

- Injeção com divisão de fluxo (*Split Injection*): em que a amostra é injetada numa concentração tal, de onde somente uma pequena parte da amostra vaporizada/ gasosa é transferida à coluna. Isto é necessário para não sobrecarregar a coluna com volume de amostra. Normalmente varia entre 0,1 a 1,0 μL de amostra, ou seja, de 1 a 10% da amostra passa para a coluna.
- Injeção sem divisão de fluxo (*Splitless Injection*): a amostra é injetada diretamente na coluna com uma seringa. Deixa-se então que o solvente se evapore para produzir a concentração dos componentes da amostra. Normalmente usada para análise de traços – maior quantidade de amostra precisa ser introduzida na coluna. A válvula do divisor permanece fechada durante a injeção possibilitando a total transferência da amostra para a coluna. A Injeção varia de 0,5 a 5 μL de amostra.
- Vaporização com temperatura programada: emprega o mesmo tipo de injetor *split/splitless*, exceto que a sua temperatura pode ser aumentada ou diminuída rapidamente. A injeção da amostra é feita com o injetor a uma temperatura baixa, evitando problemas potenciais de decomposição. Após a agulha da seringa ter sido removida, a temperatura do injetor é rapidamente aumentada para vaporização da amostra.

- Injeção em coluna fria (*direct on-column method*): o injetor é essencialmente um sistema de guia de uma agulha muito fina que deposita a amostra diretamente na coluna capilar. Apresenta melhor desempenho em amostras facilmente degradáveis. O injetor deve ser mantido frio durante a injeção da amostra, para que não haja volatilização e pode ser volatilizado sem perder os compostos mais voláteis da amostra.

Um procedimento muito importante é o uso de padrão interno em uma análise cromatográfica, que consiste em adicionar uma quantidade conhecida de uma substância (o padrão interno) na amostra a ser analisada e relacionar as duas áreas obtidas. O sinal do constituinte em análise é comparado com o sinal do padrão interno para encontrar a quantidade do constituinte presente.

Esse procedimento é menos sensível a erros de injeção, variações instrumentais, etc. É o melhor método para análise quantitativa, embora seja o mais trabalhoso. Os padrões internos são muito utilizados em cromatografia porque as pequenas quantidades de solução de amostras injetadas no cromatógrafo não são muito reprodutíveis em alguns experimentos. A adição do analito consiste na adição de quantidades conhecidas do constituinte que está sendo analisado (padrão interno) à amostra desconhecida. Do aumento do sinal, é possível deduzir quanto do constituinte estava na amostra.

Deve-se ainda atentar para o tipo de detector a ser usado em cromatografia. Um detector muito usado em cromatografia gasosa é o detector de ionização de chama – DIC ou ainda FID = *Flame Ionization Detector*, que consiste em uma chama de hidrogênio (H_2)/ar e um prato coletor (**Figura 3.20**). O efluente passa da coluna do CG através da chama, a qual divide o efluente em moléculas orgânicas e produz íons. Os íons são recolhidos em um eletrodo negativo e produzem um sinal elétrico. Esse detector é extremamente sensível com uma faixa dinâmica grande. Sua única desvantagem é que destrói a amostra. Os detectores por ionização de chama são usados para detectar compostos com ligações (H–C) no meio, como o metano (CH_4), etano (C_2H_6), acetileno (C_2H_2), etc.

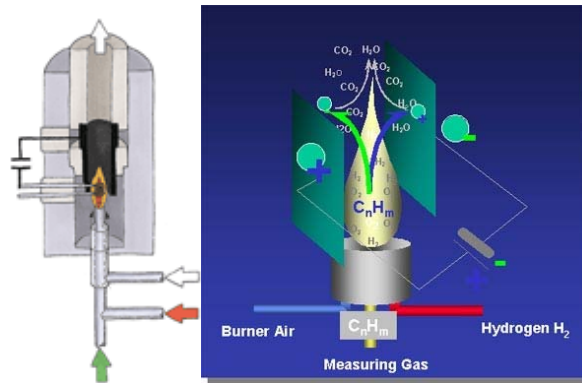


Figura 3.20 – Esquemas de um detector FID.

A amostra a ser analisada mistura-se com hidrogênio (H_2), hidrogênio mais hélio (He) ou hidrogênio mais nitrogênio (N_2). Os íons e elétrons que se formaram na chama ficam presos em um eletrodo coletor, e permitem que uma corrente flua no circuito externo. A corrente é proporcional aos íons formados, o que depende da concentração de hidrocarbonetos nos gases e, é detectada por um eletrômetro e mostrada na saída analógica. O FID oferece uma leitura rápida, precisa e contínua da concentração total de HC para níveis tão baixos como ppb. Compostos que não produzem resposta no FID são: Gases nobres, H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CS_2 , CCl_4 , NH_3 , N_xO_y , SiX_4 ($X =$ halogênio), H_2O , $HCOOH$, $HCHO$ (CHEMKEYS, 2007).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs) E IMPREGNAÇÃO COM IODETO DE POTÁSSIO (KI)

4.1.1 Reagentes

Nas sínteses realizadas para obtenção dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs), tipo hidrotalcita, e para a impregnação do Iodeto de Potássio nas amostras de HDLs, foram utilizados os seguintes reagentes:

- Nitrato de magnésio hexahidratado (MERCK)
- Nitrato de alumínio nonahidratado (CROMOLINE)
- Carbonato de sódio (Quimis-Mallinckrodt)
- Hidróxido de sódio (VETEC-lentilhas P.A.)
- HDL-R1 e HDL-R3 sintetizados
- Iodeto de Potássio (MERCK)

A composição química molar dos reagentes seguiu a razão abaixo:

- 1Mg : 1Al – denominada de HDL-R1
- 3Mg : 1Al – denominada HDL-R3
- O carbonato e o hidróxido presentes serviram apenas de agentes precipitantes, formadores do gel de síntese.
- KI-HDL-R1 – representando a amostra de HDL-R1 impregnada com solução de KI à 35% em peso.
- KI-HDL-R3 – representando a amostra de HDL-R3 impregnada com solução de KI à 35% em peso.

4.1.2 Síntese dos HDLs

Os compostos foram sintetizados pelo método de co-precipitação baseado na sistemática descrita por Reichle et al. (1986). Inicialmente para a síntese do HDL-R1, foi preparada uma solução de 10,25 g do $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 7,55 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 28 mL de água destilada, formando a solução A, e adicionou-se esta a uma outra solução chamada de B, que continha 4,0 g de NaOH e 5,65 g de Na_2CO_3 em 45 mL de água destilada. A adição foi feita por gotejamento dos reagentes a temperatura ambiente, sob agitação constante, com agitador magnético TE-0851 da Tecnal. Em seguida, o gel obtido foi envelhecido a 60 °C por 24 horas, mantendo a mesma agitação. A suspensão resultante foi filtrada e o sólido obtido lavado com água destilada até atingir um pH final variando entre 8-9. O material foi seco a 105 °C em estufa por 2 horas. A relação $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$ utilizada na síntese foi de 0,33. Depois de seco, os precursores foram moídos e submetidos à calcinação, que ocorreu em uma mufla EDG 3P-S à 550 °C por 2 horas sob fluxo de ar sintético. O fluxograma da **Figura 4.1** mostra simplificada a metodologia. Para a síntese do HDL-R3 foram realizados os mesmos procedimentos, aumentando somente as quantidades dos reagentes, os quais foram referentes a um aumento proporcional a: 3 mols de Magnésio para 1 mol de Alumínio.

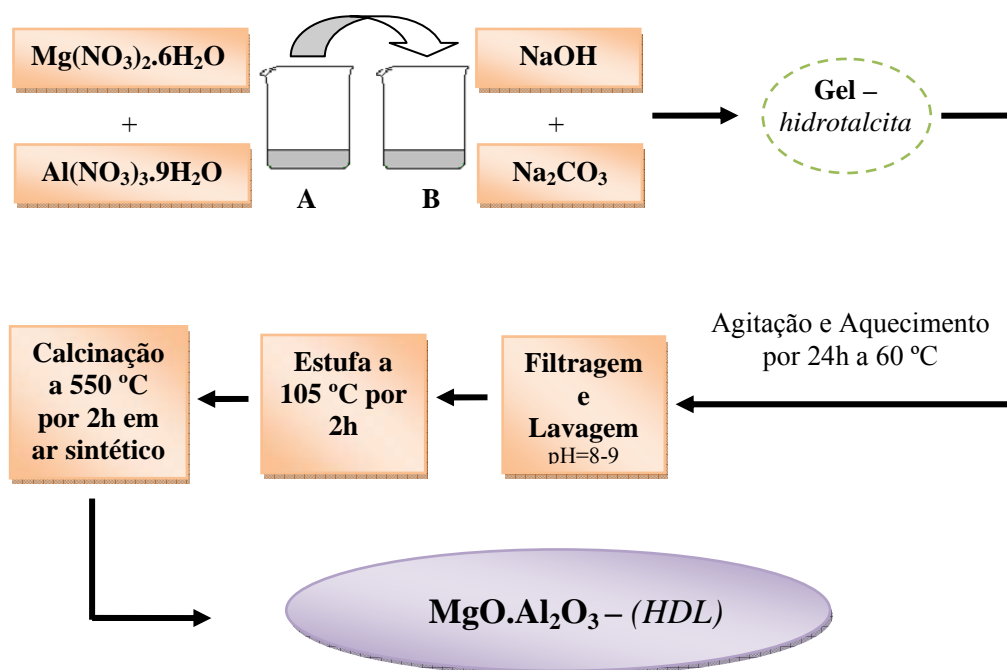


Figura 4.1 – Fluxograma de preparação do precursor HDL.

4.1.3 Impregnação dos HDLs com KI

A impregnação dos hidróxidos duplos lamelares, nas razões 1:1 e 3:1 de magnésio e alumínio, utilizou uma solução aquosa de iodeto de potássio (KI) à 35% em peso. Procedeu-se a impregnação, tomando aproximadamente 3,0 mL da solução de KI e gotejando homogeneamente sobre o catalisador HDL (HDL-R1 ou HDL-R3). Dissolveu-se a mistura (HDL + KI) com excesso de água até ficar completamente umedecido. O material foi aquecido e agitado a uma temperatura de aproximadamente 80 °C e mantida constante até evaporação da água. A agitação mecânica foi executada usando agitador magnético TE-0851 da Tecnal, cerca 500 rpm. Em seguida, os materiais foram levados à estufa por 12h à 100 °C. Os sólidos foram moídos e calcinados em uma mufla EDG 3P-S à 500 °C, por 3h, sob fluxo de ar sintético. O fluxograma da **Figura 4.2** mostra simplificada a metodologia.

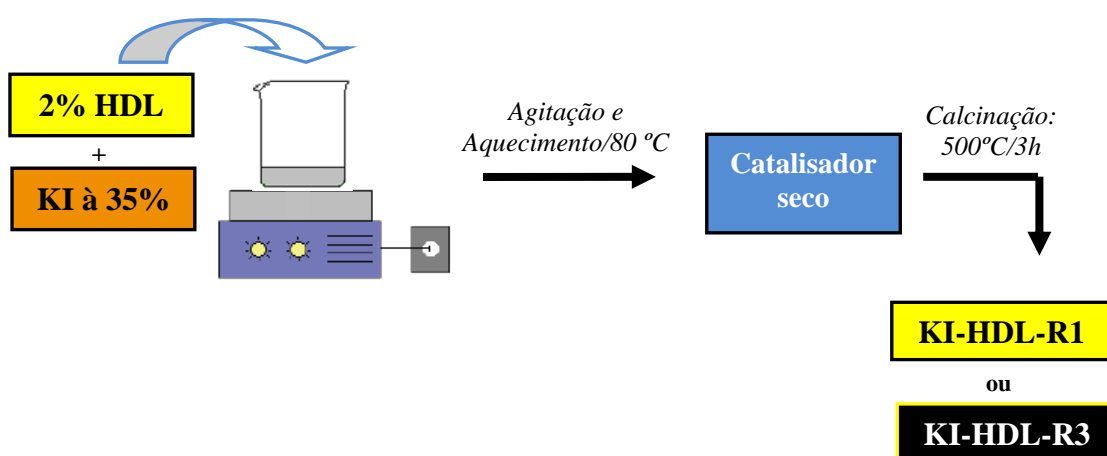


Figura 4.2 – Fluxograma do método de impregnação do KI nos HDLs.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES HDLs

4.2.1 Difração de Raios X

Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX) via equipamento da Shimadzu, modelo XRD-6000, com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ e voltagem de 30 kv, corrente

de 300 mA e com filtro de níquel. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 5 - 80 graus com velocidade de goniômetro de 2 °/min com um passo de 0,02 graus.

4.2.2 Termogravimetria (TG/DTG)

As análises termogravimétricas (TG/DTG) para as amostras sintetizadas de catalisadores foram realizadas via equipamento da termobalança Mettler Toledo TGA/SDTA 851e, operando sob fluxo de hélio à uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

As micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um MEV SSZ 550, da marca Shimadzu, do Laboratório Institucional da UFRN. As amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro. A análise da composição química da amostra foi realizada por EDX, também no mesmo equipamento usado nas análises de MEV.

4.2.4 Teste de Basicidade

A basicidade dos catalisadores foram determinadas utilizando o método de titulação, com uma solução padrão de biftalato ácido de potássio 0,1 mol. L⁻¹ e fenolftaleína com indicador, de acordo com o método reportado por Araújo et al. (1998). O ponto de viragem correspondeu à quantidade de ácido consumida pelo catalisador para neutralizar seus centros básicos.

4.3 ATIVIDADE CATALÍTICA

4.3.1 Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação da rota metílica via catálise heterogênea foi realizada de acordo com o sistema representado na **Figura 4.3**. A obtenção do biodiesel originou-se a partir do óleo de girassol fornecido pela *Empresa Campestre*. A reação foi executada sob as seguintes condições: razão metanol/óleo de 15:1 e 2% em massa do catalisador. O sistema manteve-se a 65°C sob refluxo por 4h, com agitação magnética constante. Após 4h de reação, procedeu-se com a separação e purificação do biodiesel, haja vista que a mistura constituiu-se de três fases: óleo/metanol/catalisador.

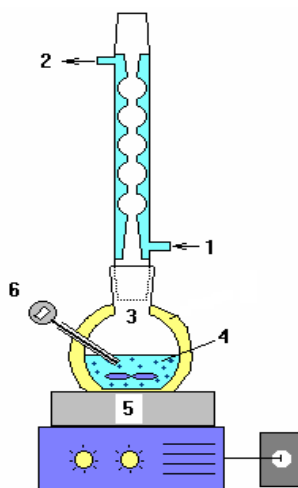


Figura 4.3 – Sistema utilizado para a reação de transesterificação. 1 – estrada de água, 2 – saída de água, 3 – balão de fundo redondo, 4 – solução (óleo-álcool-catalisador), 5 – agitador magnético com aquecimento, 6 – termômetro digital.

4.3.2 Análise dos Biocombustíveis

A caracterização físico-química do óleo de girassol e do biodiesel foi realizada a fim de determinar a viscosidade cinemática, índice de acidez, teor de enxofre, densidade ou massa específica, teor de éster e teor de metanol (ambos indicativos de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos) e rendimento.

O cálculo do rendimento da reação de transesterificação baseou-se na seguinte equação (Equação 4):

$$r = \frac{m_1}{m_2} * 100\% \quad \text{(Equação 4)}$$

Onde: m_1 = massa do biodiesel obtido pela reação de transesterificação (g)

m_2 = massa do óleo de girassol antes de reagir (g)

4.3.2.1 Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática das amostras foi medida em um viscosímetro automático do tipo TANAKA, modelo AKV-202, na temperatura de 40°C, mantida constante, seguindo a norma ASTM D 445. Esta foi realizada como método analítico para determinar a conversão do óleo vegetal em ésteres metílicos, no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFRN.

4.3.2.2 Índice de Acidez

Para a determinação do índice de acidez, colocou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se 25 mL de solução de éter-álcool (2:1) no mesmo, previamente neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1N. Em seguida, foram adicionadas 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de NaOH 0,1N até atingir a coloração rosa. O índice de acidez (IA) é calculado com base na Equação 5, onde:

$$IA = \frac{V * f * 5,61}{P} \quad \text{(Equação 5)}$$

V = volume de solução de NaOH gasto na titulação, em mililitros;

P = é a massa da amostra, em gramas;

5,61 = fator de correlação.

4.3.2.3 Enxofre Total

O enxofre total (S) foi determinado segundo a norma ASTM D 5453 utilizando-se um equipamento da marca THERMO, modelo TS3000 UV. A análise foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFRN. Inicialmente, injetou-se 20 μL da amostra, vaporizou-se a amostra a qual passou por um *trape* e em seguida por um detector UV, onde mediu-se a concentração da amostra em mg/kg. Antes, injetou-se um branco com solução de xileno PA. Os padrões utilizados para a elaboração da curva de calibração foram realizados com solução de xileno, nas concentrações de 0,0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 mL de enxofre em óleo mineral, conforme a **Figura 4.4**.

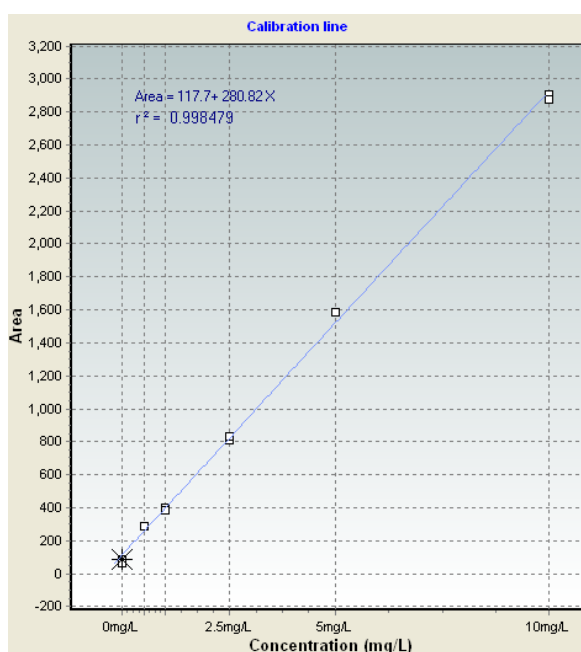


Figura 4.4 – Curva de calibração para determinação de enxofre total.

4.3.2.4 Massa Específica

A massa específica das amostras medida a 20°C foi determinada segundo as normas ASTM D 4052, utilizando-se um densímetro digital da Mettler Toledo, modelo DE 40.

Inicialmente, colocou-se no erlenmeyer de 125 mL cerca de 50 mL de amostra e preencheu-se a célula contida no densímetro para determinar a densidade. A leitura foi realizada diretamente no visor do equipamento a 20 °C em g.cm^{-3} e posteriormente transformada para kg.m^{-3} . A análise foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFRN.

4.3.2.5 Termogravimetria (TG/DTG)

As análises termogravimétricas (TG/DTG) para as amostras de óleo de girassol e biodiesel foram obtidas via equipamento da termobalança Mettler Toledo TGA/SDTA 851e, operando sob fluxo de hélio à uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C, a fim de se ter uma indicação qualitativa do grau de conversão de óleo vegetal em biodiesel, a partir da variação de perda de massa em função do aumento de temperatura.

4.3.2.6 Cromatografia Gasosa (CG)

O monitoramento quantitativo da conversão dos triglicerídeos em ésteres do biodiesel, segundo a EN 14103, foi feito pela cromatografia gasosa da marca THERMO, modelo TRACE CG ULTRA, com injetor *split*, acoplado a um amostrador automático TRIPLUS AS. O detector GC-FID, utilizando uma coluna capilar de polietileno glicol TR-WAS (Thermo), para análise de compostos polares. A **Tabela 4.1** apresenta as condições operacionais utilizadas na cromatografia gasosa. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFRN.

A quantificação dos produtos obtidos foi realizada através do método do padrão interno. A solução de padrão interno foi preparada em uma concentração 2mg/g de metil heptadecanoato (C17:0) em n-heptano. Foram pesadas 0.05g da amostra no recipiente de análise, com o auxílio de uma balança analítica com precisão de 10^{-4} g e 1g da solução de padrão interno, numa proporção 5:100 (amostra e solução padrão).

Tabela 4.1 – Condições operacionais empregadas nas análises de Cromatografia Gasosa.

Condições	Programação
Gás de Arraste	He (vazão = 1 mL.min ⁻¹)
Volume de Injeção	1 µL
Temperatura do Detector	250 °C
Programação de Temperatura do Forno	Temperatura inicial: 150 °C por 6 minutos
	Taxa de aquecimento 01:
	10 °C/min até 210 °C por 5 minutos
	Taxa de aquecimento 02:
	5 °C/min até 240 °C por 2 minutos

No procedimento, foi utilizado o padrão FAME mix (C8-C24), o qual a relação de ésteres e o percentual relativo entre eles variou entre 5,0±3%, para identificação dos picos referente aos ésteres e posterior quantificação dos diferentes picos. O padrão foi preparado na mesma proporção da amostra.

A quantificação dos ésteres foi realizada pela relação da área total de ésteres obtidos com o somatório da área dos ésteres entre C14 até C24, reconhecidos pelo Regulamento Técnico N°1/2008. Uma vez que, o sistema de detecção é do tipo ionização de chama (FID), a área observada no cromatograma é proporcional ao percentual de substância volatilizada (Equação 6):

$$A_{total} - A_{PI} \sim 100\% \quad \text{(Equação 6)}$$

$$\sum A(C14_C24) - A_{PI} \sim x$$

Onde:

A_{total} = área total dos picos presentes no cromatograma;

A_{PI} = área do pico referente ao Padrão Interno (C17);

$A(C14_C24)$ = área dos ésteres de referência do C14 até C24;

x = percentual de conversão total de triglicerídeos em ésteres.

5 DISCUSSÕES E RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES HDLs

5.1.1 Difração de Raios X

No difratograma de raios X apresentado na **Figura 5.1** pode-se observar uma cristalinidade típica dos compostos do tipo hidrotalcita, sintetizada pelo método de co-precipitação, além do perfil do composto ainda não calcinado (A) e do composto calcinado à 650 °C (B). Todas as amostras foram calcinadas a 550 °C para manutenção da fase HDL.

O difratograma (A) mostra a presença da estrutura inicial do tipo hidrotalcita, sem as evidências de outras fases, pois não existem reflexões que possam estar associadas a outros compostos cristalinos como hidróxidos metálicos simples. Para a amostra não calcinada, a estrutura lamelar é evidenciada pelas intensidades das reflexões para os valores de 2θ menores que 30°, que são mais fortes, agudas e simétricas se comparadas às reflexões assimétricas em ângulos 2θ maiores que 30°.

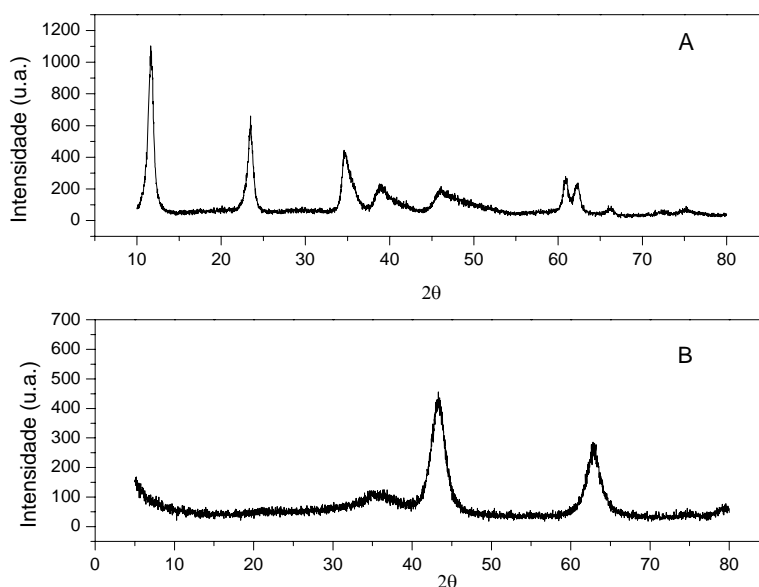


Figura 5.1 – Difratograma de raios X típico de HDL-R1 não calcinada (A) e calcinada (B).

Quando calcinada a 650°C (B), a estrutura da hidrotalcita é destruída, dando lugar a uma fase de cristalização pobre com estrutura de óxido de magnésio ou uma solução sólida de magnesia-alumina. Analisando a amostra calcinada, verifica-se o desaparecimento da reflexão forte e aguda a baixos valores de 2θ , inicialmente presente na forma não calcinada. Como altas temperaturas provocam a evolução de dióxido de carbono e água, este fenômeno é responsabilizado pela destruição da estrutura do sólido e, conseqüente perda do arranjo lamelar (VILLANUEVA, 2005). A evidência desse colapso está no surgimento das reflexões referentes ao óxido de magnésio. Aumentando a temperatura surgem novas reflexões relacionadas à transformação de óxido misto de magnésio e alumínio em uma fase tipo espinélio ($MgAl_2O_4$) e óxido de magnésio (MgO), mostrada para a faixa de ângulos $2\theta = 42^\circ$ - 63° . No caso de óxidos mistos de magnésio e alumínio, Belloto et al. (2002) julgam ser mais apropriado identificar o material calcinado como uma fase tipo espinélio, por conter alumínio em posições tetraédricas. A calcinação desses materiais em temperaturas elevadas (acima de 800° C) provoca a segregação de fases, ou seja, o surgimento de uma fase pura de óxido de magnésio e outra de aluminato de magnésio, tipo periclase (CAVANI et al., 1991).

Para a análise das amostras em que variou-se a razão molar de Mg^{2+}/Al^{3+} , de 1:1 para 3:1, (**Figura 5.2**), percebe-se que houve a diminuição da intensidade do pico referente aos ângulo 2θ igual a $11,51^\circ$, associada ao abaixamento da cristalinidade, cuja responsabilidade é devida à presença de Al^{3+} , a qual é diminuída quando se aumenta a quantidade de magnésio durante a síntese.

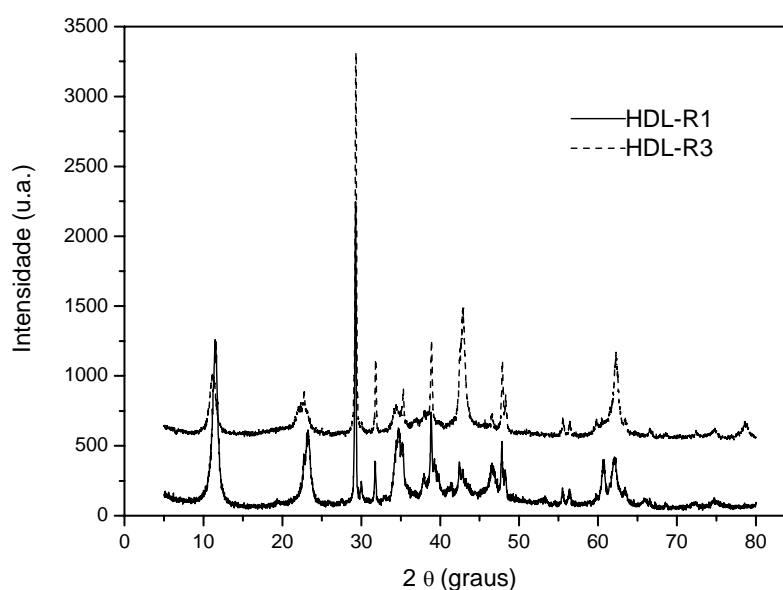


Figura 5.2 – Difratograma das estruturas do HDL-R1 e HDL-R3.

Contudo, há um aumento de intensidade do pico de ângulo 2θ igual a $29,30^\circ$, indicando um rearranjo da estrutura lamelar com início da fase espinélio e manutenção da fase HDL, importante para atividade catalítica.

Para o estudo da impregnação do iodeto de potássio na estrutura dos HDLs, o DRX indicou que ocorreu a destruição parcial da estrutura principal de HDL (**Figura 5.3**), dando lugar à presença dos óxidos de potássio e iodeto de potássio, nos ângulos 2θ iguais à ($42,35$; $58,31$) e ($21,77$; $25,28$; $36,01$) respectivamente (XIE; LI, 2006). Quando analisado os difratogramas presentes na **Figuras 5.4 e 5.5**, percebe-se que, mesmo após a impregnação do KI, há a manutenção da estrutura característica dos HDLs, em forma de espinélio, mostrada no ângulo 2θ igual a $29,30^\circ$.

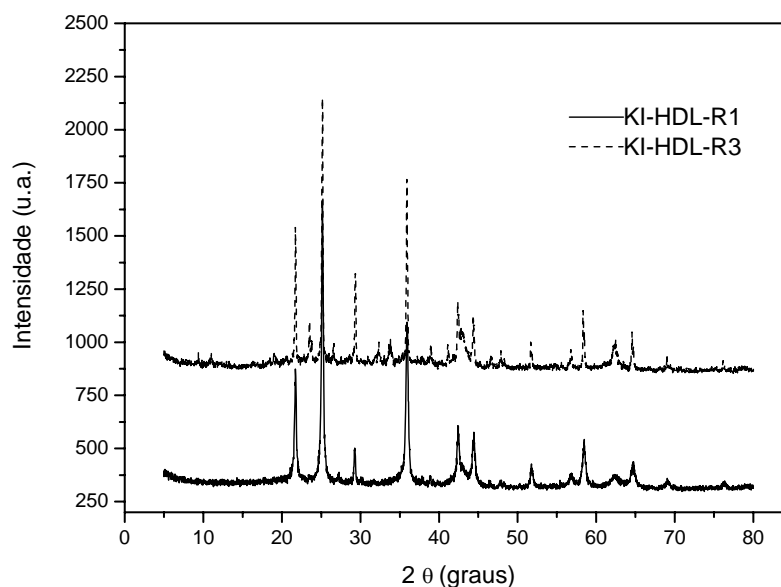


Figura 5.3 – Difratograma das estruturas de KI-HDL-R1 e KI-HDL-R3.

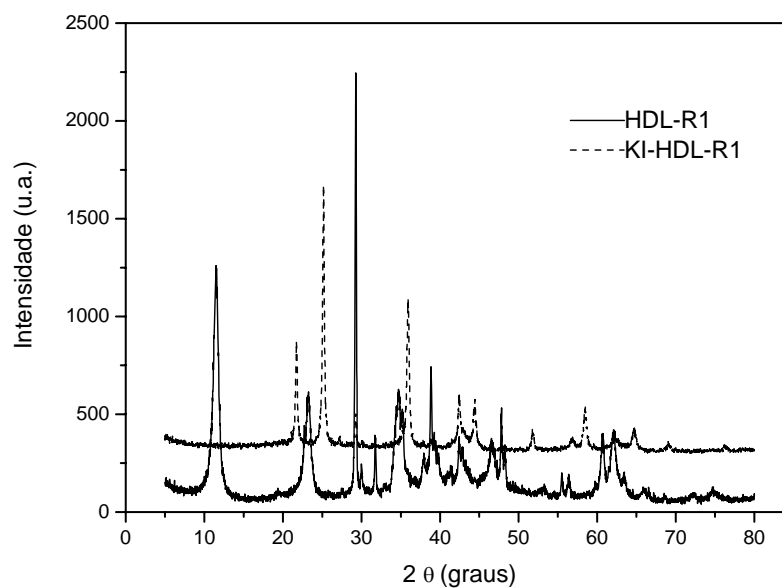


Figura 5.4 – Difratoograma das estruturas do HDL-R1 com e sem KI impregnado.

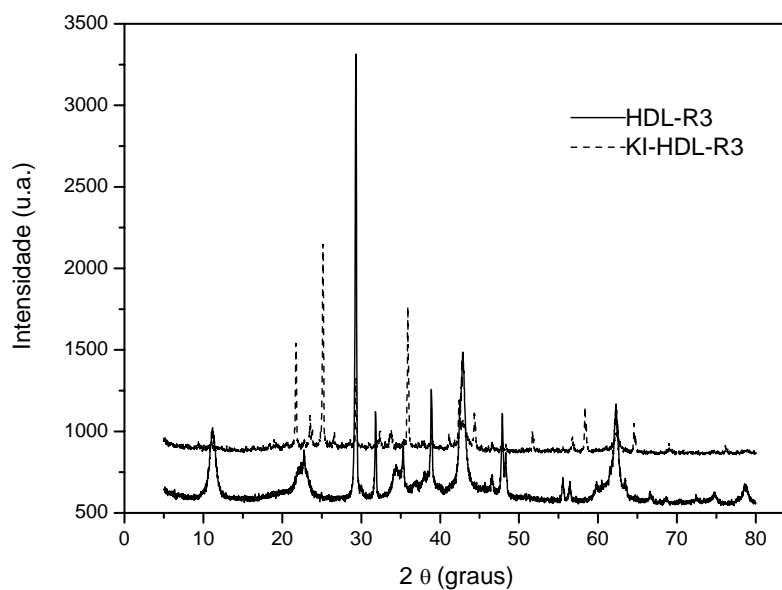


Figura 5.5 – Difratoograma das estruturas de HDL-R3 com e sem KI impregnado.

5.1.2 Termogravimetria (TG/DTG)

Os resultados da análise termogravimétrica (TG/DTG) do catalisador na razão 1:1 de Mg^{2+}/Al^{3+} , HDL-R1, mostrados na **Figura 5.6**, correspondem ao perfil do material tipo

hidrotalcita reportada na literatura (XIE et al., 2006). O composto sofre duas ou três perdas de massa bem significativas: a primeira até cerca de 200°C que corresponde à eliminação de água interlamelar e de superfície, sem o colapso da estrutura da hidrotalcita. A segunda perda de massa foi atribuída, respectivamente, à combinação dos eventos de decomposição do ânion carbonato interlamelar (com evolução de CO_2) e a desidroxilação de grupos OH^- vicinal da hidrotalcita (com evolução de H_2O), aumentando consequentemente o volume dos mesoporos e formação de microporos, gerando uma alta atividade catalítica (XIE et al., 2006). Na **Tabela 5.1**, as etapas descritas são a 1 e 3, respectivamente.

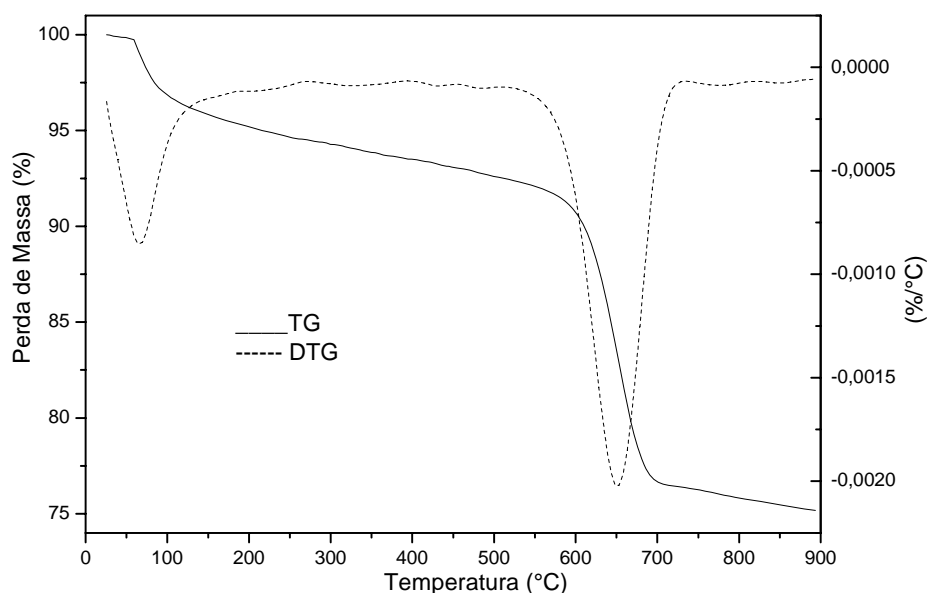


Figura 5.6 – Curvas TG/DTG do HDL-R1.

Tabela 5.1 – Valores referentes às perdas de massa (%) correspondentes a HDL-R1.

Ocorrência	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Material perdido
1	25 – 139	5	H_2O
2	-	-	-
3	549 – 723	18	CO_3^{2-} e OH^-

Nas curvas TG/DTG para o material na razão 3:1 de Mg/Al, HDL-R3, apareceu as três perdas de massa – não mostradas na amostra HDL-R1, provavelmente devido ao aumento da concentração de magnésio na estrutura, dificultando a saída dos grupos OH^- e CO_3^{2-} da

estrutura interlamelar da hidrotalcita (**Figura 5.7**) (ZENG et al., 2008; FROST et al., 2009). Ao final dessa análise térmica, por volta de 878 °C, tem-se os óxidos mistos de $MgO \cdot Al_2O_3$ e, esse aumento na temperatura final de decomposição corrobora o aparecimento da terceira perda de massa. Na Tabela 5.2 estão os valores referentes às perdas de massa.

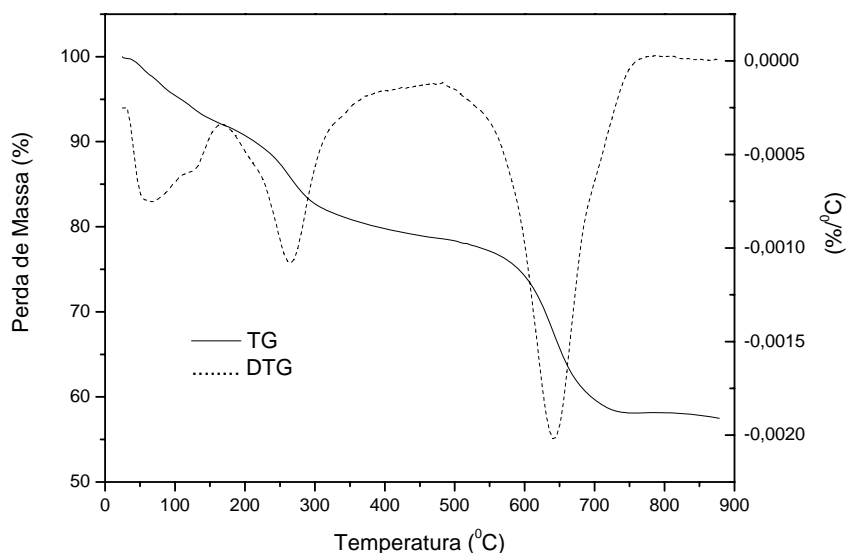


Figura 5.7 – Curvas TG/DTG do HDL-R3.

Tabela 5.2 – Valores referentes às perdas de massa (%) correspondentes a HDL-R3.

Ocorrência	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Material perdido
1	24,79 – 166,9	7,9	H_2O
2	171,67 – 424,14	11,7	Excesso de Mg^{2+}
3	488,32 – 878,08	20,4	CO_3^{2-} e OH^-

A análise térmica para a amostra de 35% KI-HDL-R1 está mostrada na **Figura 5.8**. A Figura mostra três eventos de perdas de massa. O primeiro evento correspondendo a remoção de água fisissorvida na superfície e interlamelar, o segundo relacionado provavelmente a combinação da decomposição dos carbonatos e hidroxilas, e a terceira à combinação dos eventos de decomposição do KI e desidratação do grupos $Al-OH^-$ da alumina, restando ao final da análise termogravimétrica apenas óxidos mistos de $MgAl_2O_4$ e K_2O . A **Tabela 5.3** mostra os valores e as porcentagens de massa perdidas.

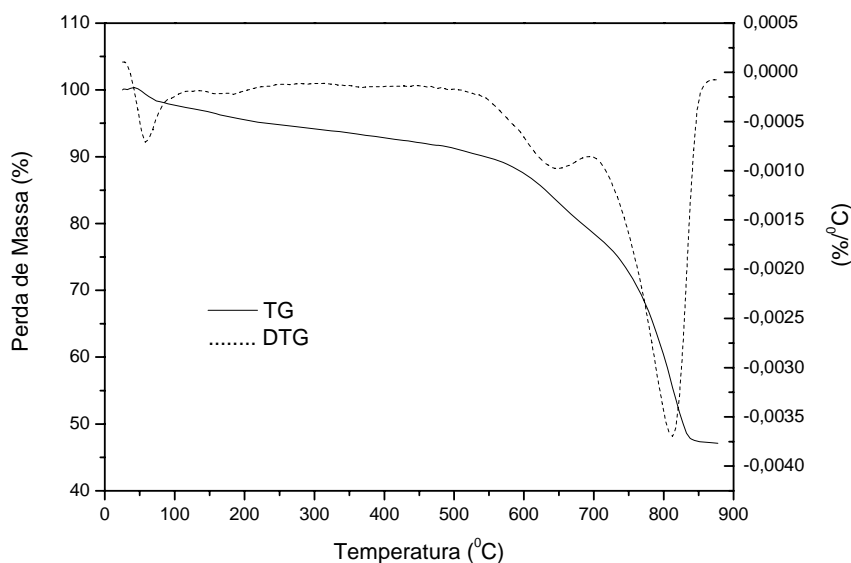


Figura 5.8 – Curvas TG/DTG do KI-HDL-R1.

Tabela 5.3 – Valores referentes às perdas de massa (%) correspondentes a KI-HDL-R1.

Ocorrência	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Material perdido
1	25,5 – 116,22	2,6	H ₂ O
2	516,72 – 694,12	11,8	CO ₃ ²⁻ e OH ⁻
3	699,06 – 877,53	31,5	KI e Al-OH ⁻

Já para o catalisador de KI-HDL-R3, as curvas termogravimétricas apresentaram-se parecidas com a **Figura 5.7**, com exceção da perda de massa nas temperaturas da faixa de 147,78 °C – 435,73 °C, que indica novamente que o excesso de magnésio na estrutura retarda, de certa forma, a remoção dos grupos OH⁻ da estrutura do material (**Figura 5.9**). Isso se deve provavelmente, a reorganização que o excesso de magnésio cria na estrutura primária do HDL. A introdução do iodeto de potássio causa um desarranjo nessa estrutura, e um rompimento na estrutura do material, apresentada na perda de massa entre as temperaturas de 470,43 °C – 683,15 °C (XIE; LI, 2006; FROST et al., 2009).

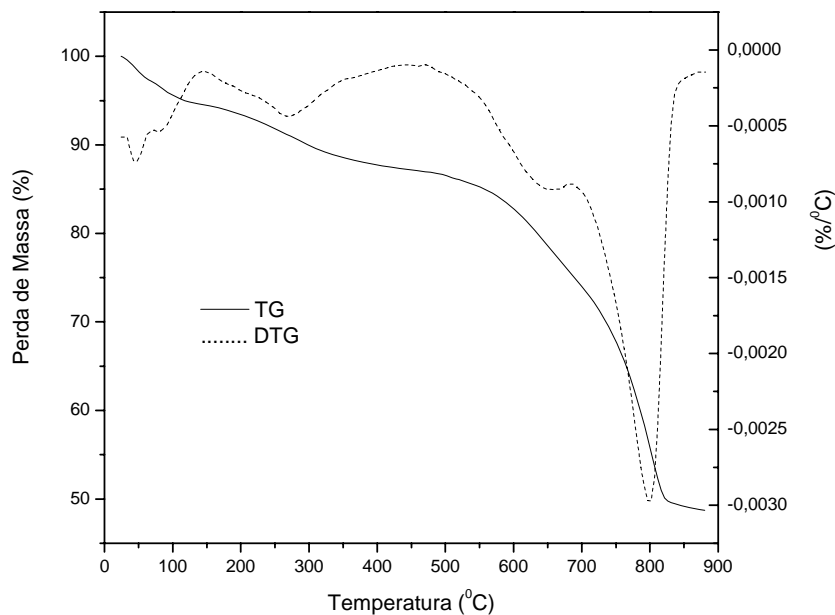


Figura 5.9 – Curvas TG/DTG do KI-HDL-R3.

Tabela 5.4 – Valores referentes às perdas de massa (%) correspondentes a KI-HDL-R3.

Ocorrência	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Material perdido
1	24,61 – 142,77	5,4	H ₂ O
2	147,78 – 435,73	7,2	Excesso de Mg ²⁺
3	470,43 – 683,15	11,4	CO ₃ ²⁻ e OH ⁻
4	688,10 – 880,52	26,4	KI e Al-OH ⁻

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou a morfologia do material HDL antes de calcinar, a temperatura de 550 °C, e logo após esse procedimento, a fim de se fazer uma correlação entre os dados obtidos. As micrografias do catalisador serão apresentadas somente para os materiais HDL-R1. Na **Figura 5.10** surge a formação dos cristais de formas não tão definidas quanto ao ângulo e ao tamanho. Porém, após a calcinação, já se consegue perceber uma melhor definição dos contornos dos cristais e um indício da formação das

lamelas, ou poros em formas de folhas (observa-se na **Figura 5.11**). Esta forma de apresentação do composto depende muito do tipo de síntese e da forma que os metais interagiram. Isso provavelmente é porque a estrutura da hidrotalcita consiste de lâminas tipo brucita $Mg(OH)_2$, nas quais os sítios com Mg^{2+} são substituídos por Al^{3+} e transformados em estrutura tipo periclase por calcinação à altas temperaturas, preservando parcialmente a estrutura cristalina do composto (XIE et al., 2006).

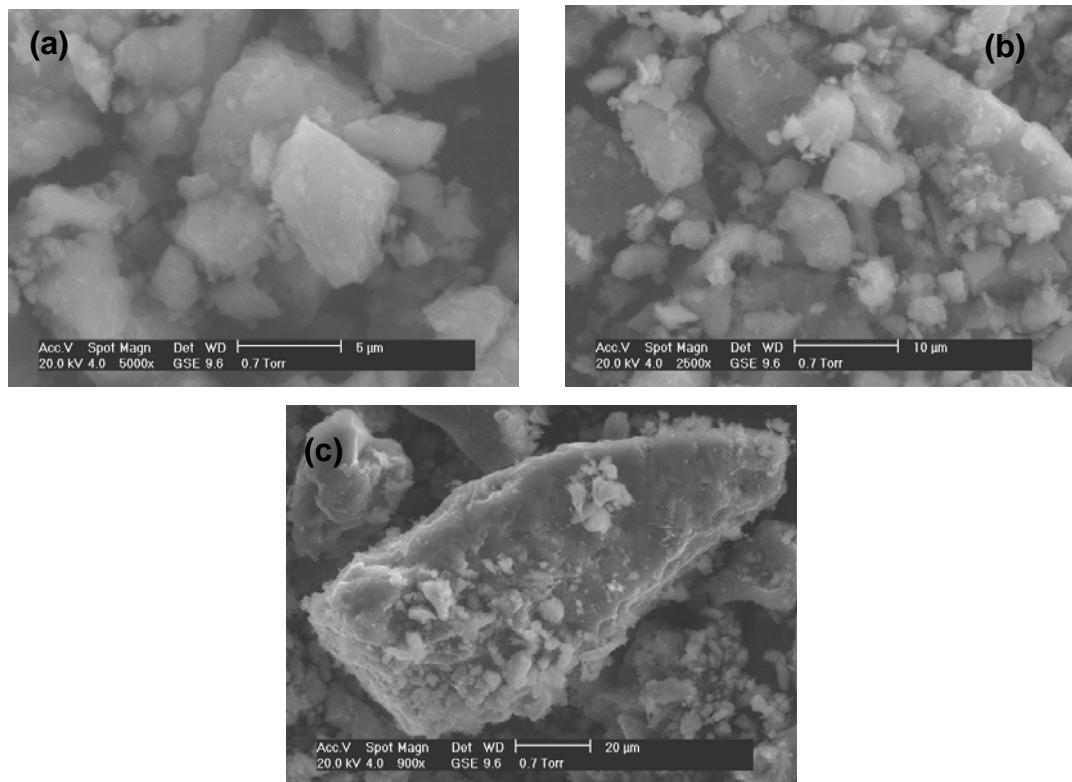


Figura 5.10 – Microfotografias do HDL-R1 não calcinado. a)5000x; b)2500x; c)900x.

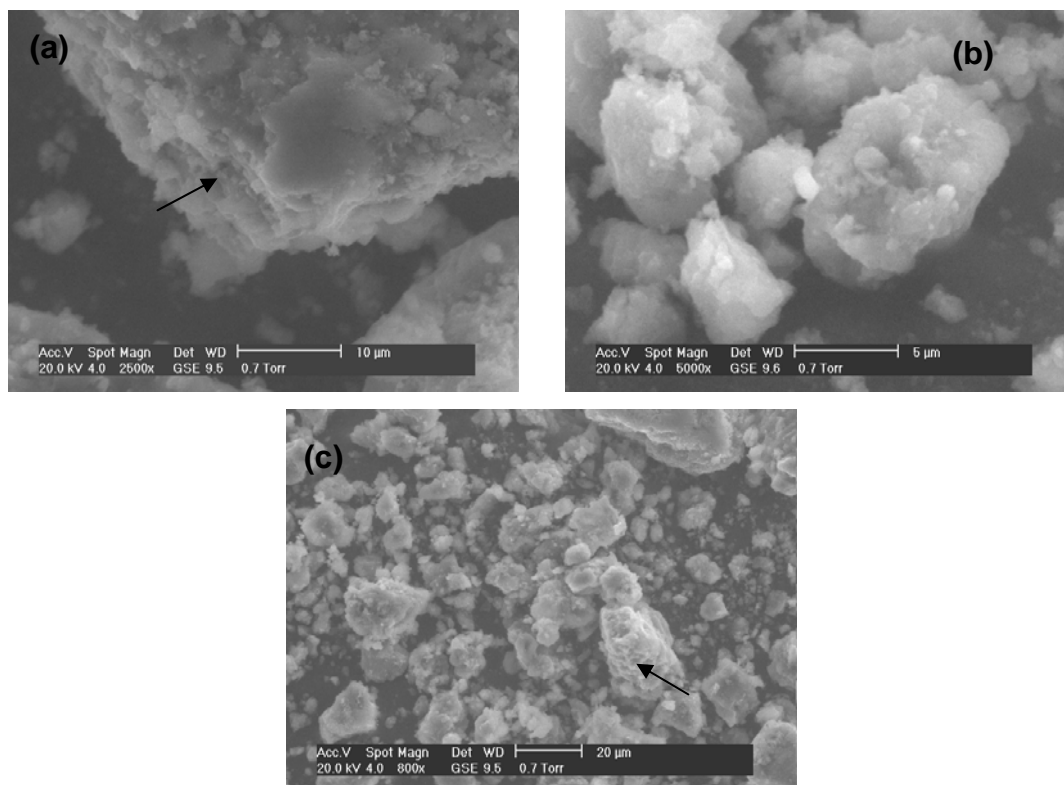


Figura 5.11– Microfotografias do HDL-R1 calcinado a 550 °C. a) 2500x; b)5000x; c) 800x. As setas indicam as lamelas formadas.

Já para a análise química, o EDS, analisa a composição química semi-quantitativa da amostra em questão e a proporção de cada espécie. Os resultados da composição química do catalisador HDL-R1, mostrada em percentagem em massa na **Tabela 5.5**, demonstram que as amostras apresentaram a composição química esperada para o composto sintetizado, com os elementos Mg e Al na proporção 1:1. Para a proporção apresentada na **Figura 5.12** (razão molar de 1:1 de Mg^{2+}/Al^{3+}), a imagem de EDS demonstra uma boa distribuição e dispersão dos metais sobre o material e sugere uma composição química homogênea.

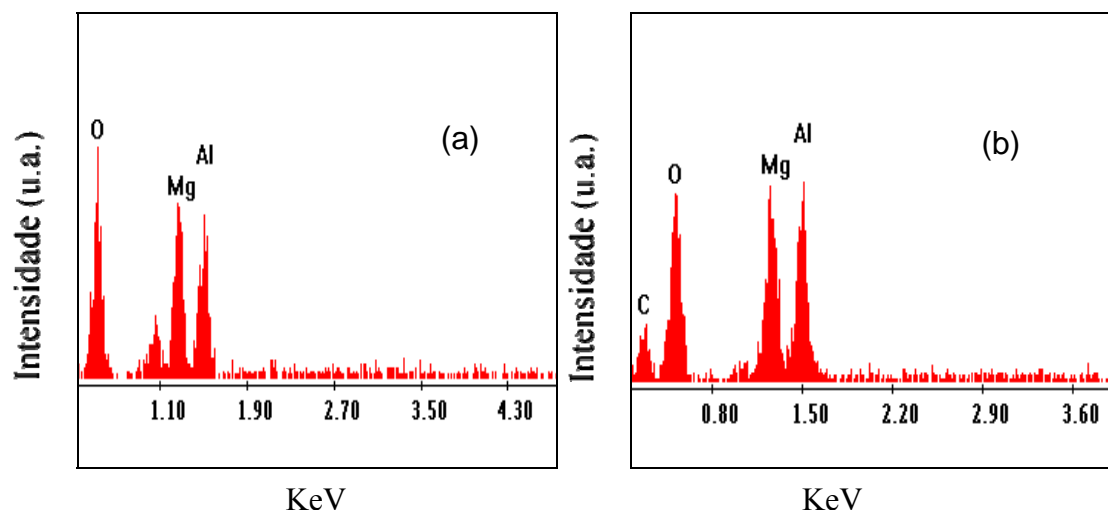


Figura 5.12 – Espectro de EDS do HDL-R1, amostra calcinada (a) e amostra não calcinada (b).

Tabela 5.5 – Composição química média em percentual de massa obtida pela técnica de EDS dos HDL-R1 calcinado e HDL-R1 não calcinado.

Catalisador	Mg (%)	Al (%)	O (%)	C (%)
HDL-R1 calcinado	23,78	21,88	54,34	-
HDL-R1 não calcinado	14,70	13,79	42,21	29,30

5.1.4 Teste de Basicidade

Com relação à basicidade, foi considerado que de 1 mol de biftalato ácido de potássio corresponde a 1 mol de centros básicos. Na **Tabela 5.6**, os catalisadores apresentaram diferentes centros básicos por grama de catalisador. Pode-se observar que comparando os catalisadores HDL-R1 e HDL-R3, em que modificou-se a razão molar Mg^{2+}/Al^{3+} , aumentada de 1:1 para 3:1, houve um aumento proporcional da basicidade, indicada pelo aumento de óxidos de magnésio formados na estrutura. Por sua vez, aos catalisadores HDL-R1 e KI-HDL-R1, em que foi introduzido o iodeto de potássio na estrutura, ocorreu um aumento considerável da basicidade, que pode ser justificado pela troca iônica do magnésio pelo potássio, intensificando os sítios básicos formadores da estrutura dos HDLs. Já em relação aos materiais HDL-R3 e KI-HDL-R3 ocorre o inverso; a introdução do iodeto de potássio diminui o valor da basicidade, isso se deve provavelmente a uma troca iônica dificultada, ou seja, ocorre um impedimento estérico na estrutura da hidrotalcita, impossibilitando a maior formação de sítios básicos mais fortes, correspondentes ao óxido de potássio. Íons M^{2+} e M^{3+}

podem ser acomodados no centro da configuração de grupos OH⁻ nas camadas tipo brucita, desde que tenham raio iônico similar ao do Mg²⁺, para formar compostos do tipo hidrotalcita; caso contrário, espécies com diferentes simetrias podem ser formadas (CAVANI et al., 1991).

Cátions com raios iônicos muito diferentes provavelmente não formarão um hidróxido duplo e sim os respectivos hidróxidos simples. Para formar o hidróxido duplo, o número de coordenação dos cátions em seus hidróxidos deve ser o mesmo.

Tabela 5.6 – Basicidade dos catalisadores.

Catalisadores	Basicidade (mol/g)
HDL-R1	$8,59 \times 10^{-3}$
HDL-R3	$1,21 \times 10^{-2}$
KI-HDL-R1	$1,12 \times 10^{-2}$
KI-HDL-R3	$9,45 \times 10^{-3}$

Entretanto, não é suficiente que os cátions tenham o mesmo número de coordenação, também é importante que os tamanhos dos cátions mais os ligantes (hidroxilas) sejam próximos. Este tamanho é influenciado pelo raio iônico, carga e orbitais disponíveis do cátion. Além disto, as energias reticulares para os hidróxidos dos dois cátions devem ser próximas (VALIM, 1988). Para cátions “grandes”, com raio iônico maior que 0,74 Å, o arranjo octaédrico torna-se instável, causando uma distorção para o interior do domínio interlamelar (ROY et al., 1992). Isso pode ter ocorrido para os materiais analisados, uma vez que seus raios iônicos em picômetros (pm) são diferentes: Mg²⁺ = 72; Al³⁺ = 53; K⁺ = 138, justificando uma diminuição da basicidade.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS

5.2.1 Caracterização Físico-Química dos Óleos

Na **Tabela 5.7** apresentam-se as caracterizações do óleo de girassol e dos biodieseis conforme as normas da NBR, ASTM, EN, segundo a Resolução ANP n° 07/2008. Todos os experimentos foram realizados em triplicata, calculando-se a média dos seus valores. A partir desses dados, observou-se que o óleo de girassol possui boas condições para utilização na

reação de transesterificação e um dado importante foi a análise do índice de acidez, uma vez que alto valor de acidez torna a reação lenta e inviabiliza a transesterificação.

Em relação ao biodiesel obtido, constatou-se que os resultados do índice de acidez encontraram-se conforme o Regulamento Técnico nº1/2008, da ANP, no qual o limite máximo permitido é 0,5 mgKOH/g. No rendimento da reação de transesterificação, observou-se que KI-HDL-R1 mostrou melhor rendimento, sendo este de 92%, contudo esse é um dado qualitativo, dando um indicativo de qual catalisador será mais eficiente na análise de conversão. Na reação de transesterificação, o rendimento com os diferentes catalisadores, apresentou um valor médio de 89,5 %.

Quanto à viscosidade, notou-se que, apesar dos biodieseis catalisados pelo HDL-R3 e KI-HDL-R3 estarem fora do limite estabelecido pela especificação ANP, houve uma diminuição da viscosidade em relação ao óleo de girassol para todos os biocombustíveis obtidos, indicando uma possível conversão dos triglicerídeos em ésteres após a reação de transesterificação. Esse método é importante, pois indica uma provável conversão do óleo vegetal em biodiesel, sendo detectada pela diminuição no valor da viscosidade. A partir desse dado experimental pode-se perceber que a reação de transesterificação está diretamente influenciada pela qualidade do óleo.

Os biodieseis metálicos apresentaram valores de teor de enxofre praticamente desprezíveis, o que considera-se uma vantagem, já que proporciona uma diminuição na emissão dos gases de enxofre eliminados no cano de escape dos motores. Contudo, ocorreu um aumento da quantidade de enxofre em relação ao óleo vegetal, o que pode ser justificado pela provável contaminação do equipamento ao qual é submetida a amostra. Já a massa específica apresentou-se dentro dos limites estabelecidos pelas especificações para B100 (Resolução ANP nº 7/2008), com exceção dos catalisadores com KI em sua estrutura – pois o iodeto de potássio é pesado, o que aumenta a densidade do material.

Tabela 5.7 – Características físico-químicas do óleo de girassol e dos biodieseis obtidos com os diferentes catalisadores.

<i>Amostras</i> <i>Métodos</i>	Óleo de Girassol	Bio-HDL-R1	Bio-KI-HDL-R1	Bio-HDL-R3	Bio-KI-HDL-R3	Especificações ANP
Viscosidade (mm ² .s ⁻¹)	34,0	4,5	4,3	21,2	13,2	3,0 – 6,0
Acidez (mgKOH/g)	0,03	0,42	0,24	0,24	0,19	0,5
Rend. (%)	-	89	92	88	89	Anotar
Enxofre						
Total (mg.kg ⁻¹)	0,4	0,6	1,0	0,3	1,1	-
Massa						
Específica (kg.m ⁻³) [20°C]	920,0	883,2	911,9	883,3	906,0	850 - 900

5.2.2 Termogravimetria (TG/DTG)

As curvas TG/DTG possibilitaram a verificação do comportamento térmico do óleo de girassol e das amostras de biodiesel metílico obtidos, como mostrado nas **Figuras 5.13 e 5.14**. Analisando as curvas TG/DTG para o óleo de girassol, observou-se que houve uma única perda de massa, ou seja, uma única etapa de decomposição, a qual pode ser atribuída a decomposição dos triglicerídeos ou volatilização, cujo início se dá por volta dos 265 °C, identificando a região de decomposição dos triglicerídeos (GREWELL et al., 2009).

Para os biodieseis obtidos, as curvas TG/DTG apresentaram diferentes comportamentos no seu perfil termogravimétrico, o qual pode estar relacionado à atividade catalítica do catalisador no processo de transesterificação. Após a reação, os biocombustíveis apresentam perfil termogravimétrico diferente, iniciando sua decomposição na faixa de, aproximadamente, 100 °C e terminado em 460 °C, ocorrendo nesse intervalo dois eventos de perdas de massa, caracterizando de forma qualitativa a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos, devido ao abaixamento na temperatura de decomposição (GREWELL et al., 2009; CHIEN et al., 2009).

De acordo com os resultados apresentados na **Tabela 5.8**, pode-se perceber que o catalisador de melhor resultado de conversão foi o KI-HDL-R1, cujas curvas de TG/DTG apresentaram uma única perda de massa, indicando uma conversão completa. Os demais catalisadores também apresentaram eficiência, porém ocorreram conversões incompletas, como para o Bio-HDL-R3, que com o aumento da razão Mg^{2+}/Al^{3+} (para 3:1 Mg:Al), houve uma diminuição na sua eficiência no processo de conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos. Isso pode ser constatado quando comparando-o com a curva de DTG para o Bio-HDL-R1 no qual houve um melhor deslocamento da curva no sentido de formação dos ésteres do que Bio-HDL-R3.

Em relação à impregnação do KI nos materiais HDL-R1 e HDL-R3, notou-se uma otimização no comportamento de conversão dos triglicerídeos em ésteres. Isso é provavelmente ao fortalecimento dos sítios básicos dos óxidos mistos de magnésio e alumínio já existentes, os quais se formaram em maior quantidade e intensidade quando introduzido o potássio, gerando também óxido de potássio na estrutura do catalisador. O Bio-KI-HDL-R3 teve melhor conversão do que Bio-HDL-R3, no entanto não foi completa. Para as perdas de massa, o Bio-KI-HDL-R1 apresentou apenas um evento, ocorrendo com 97,8%; já para o Bio-KI-HDL-R3 ocorreram dois eventos de perda de massas com 42,1% para o primeiro e 54,4% para o segundo, evidenciando a melhor eficiência catalítica para o catalisador Bio-KI-HDL-R1 do que para o Bio-KI-HDL-R3.

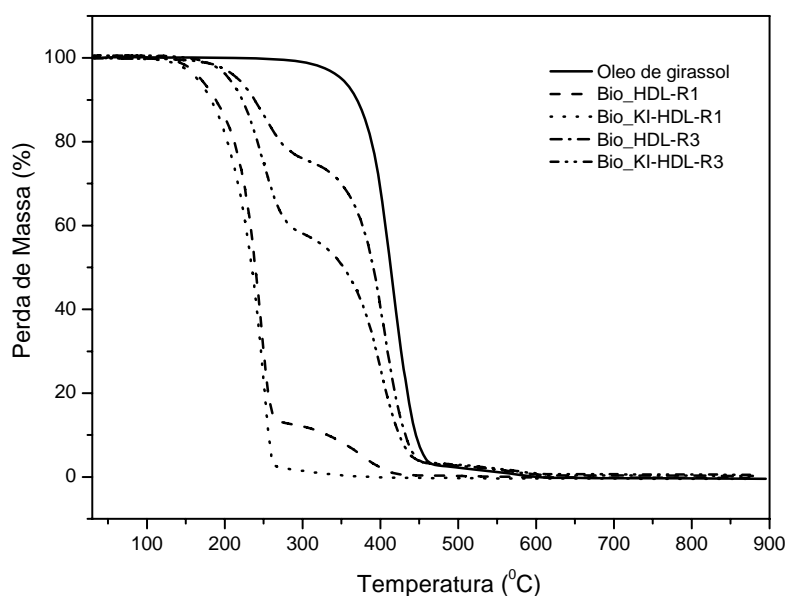


Figura 5.13 – Curvas TG do óleo de girassol e dos biodieséis obtidos com os diferentes catalisadores derivados dos HDLs.

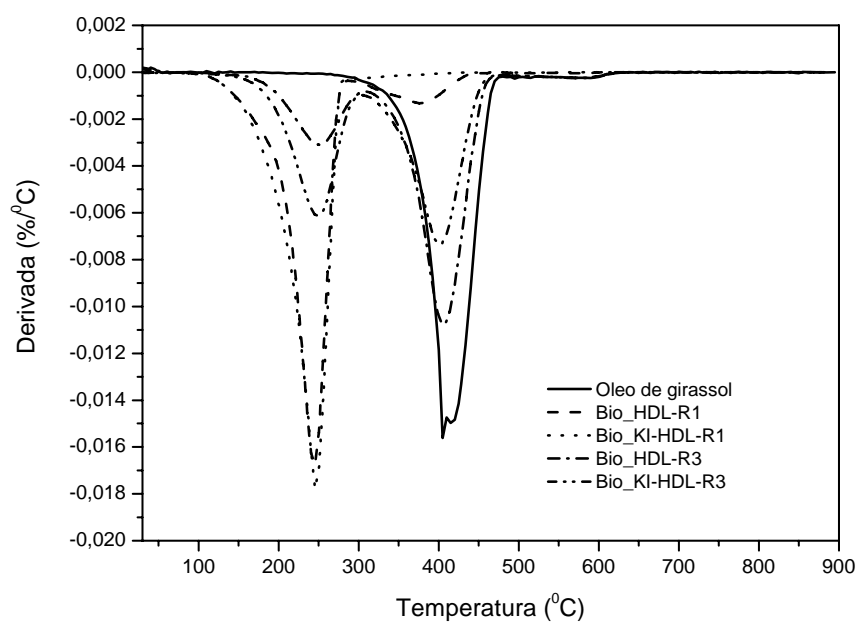


Figura 5.14 – Curvas DTG do óleo de girassol e dos biodieseis obtidos com os diferentes catalisadores derivados dos HDLs.

Tabela 5.8 – Intervalo de temperatura (ΔT), temperatura do pico máximo (T_m), perdas de massa e massa residual correspondente às curvas TG/DTG das amostras de biodiesel.

Amostras	Etapas	T (°C)	T_m (°C)	Perda de Massa (%)	Massa Residual (%)
Óleo de Girassol	-	265-480	418,7	96,8	3,2
	1*	97-286	245,4	86	14
Bio-HDL-R1	2	286-455	376,1	12,5	1,5
	-	107-282	245,6	97,8	2,2
Bio-KI-HDL-R1	1	171-305	250,1	23,5	76,5
	2	305-483	404	72,7	3,8
Bio-HDL-R3	1	162-305	250,3	42,1	57,9
	2	305-473	399,2	54,4	3,5

*1 = primeiro evento de perda de massa; 2 = segundo evento.

5.2.3 Cromatografia Gasosa (CG)

O biodiesel obtido foi analisado através de cromatografia à gás, objetivando verificar a conversão em ésteres metílicos, cujo resultado é mostrado nos cromatogramas nas **Figuras 5.15 a 5.18**. Os valores determinados para a composição de ésteres metílicos encontrados no biodiesel encontram-se na **Tabela 5.9**.

Analisando os cromatogramas, percebe-se que com os catalisadores HDL-R1, tanto com ou sem KI, os picos dos ésteres mostraram-se mais intensos e com tempos de retenção próximos. Contudo, os picos referentes aos ésteres esteárico e oléico (C18:0 e C18:1, respectivamente) apareceram sobrepostos, sendo necessário a ampliação do gráfico entre os tempos de retenção 5,3 e 6,3 minutos, para provar a presença deles no biodiesel. Esses ésteres foram quantificados, porém não se pode afirmar com certeza os valores obtidos, devido a coeluição dos picos.

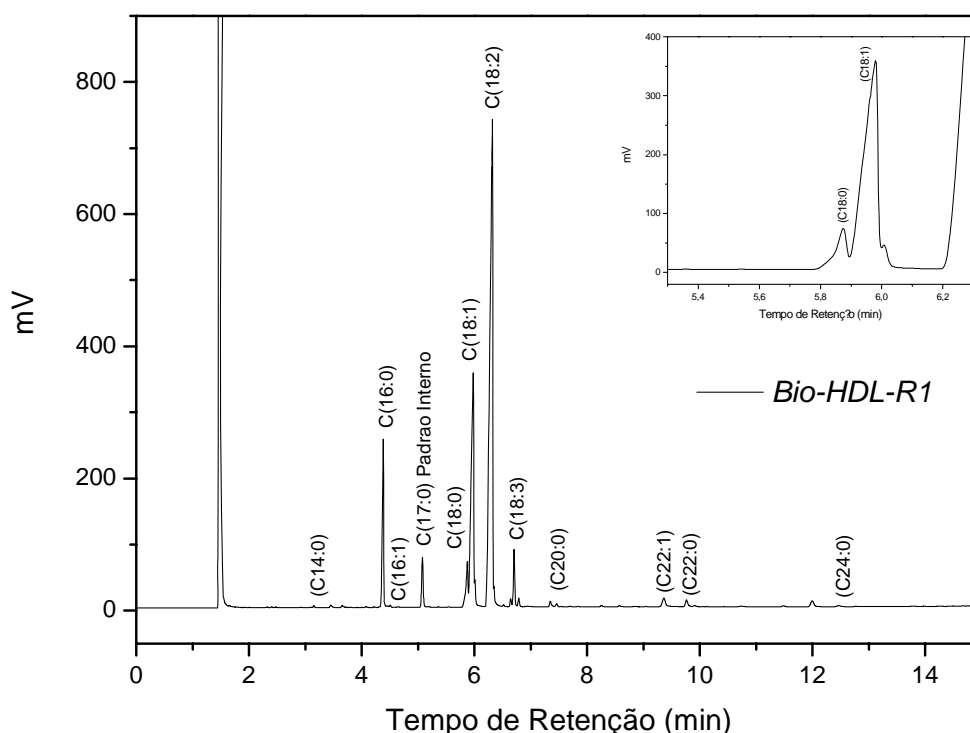


Figura 5.15 – Cromatograma do Biodiesel sintetizado usando o catalisador HDL-R1.

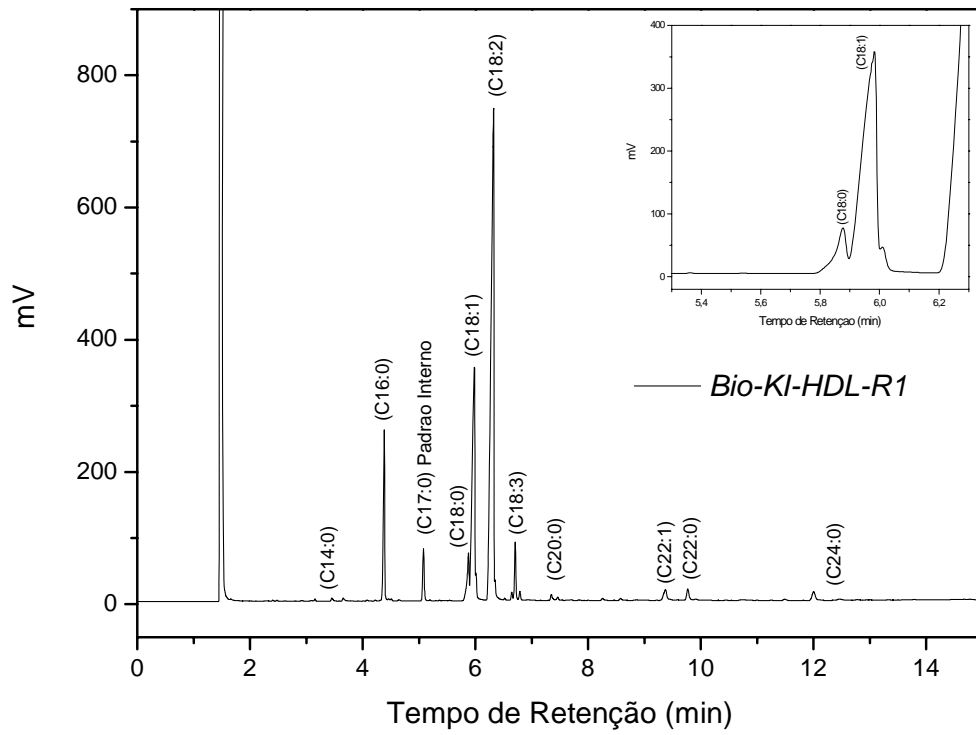


Figura 5.16 – Cromatograma do Biodiesel sintetizado usando o catalisador KI-HDL-R1.

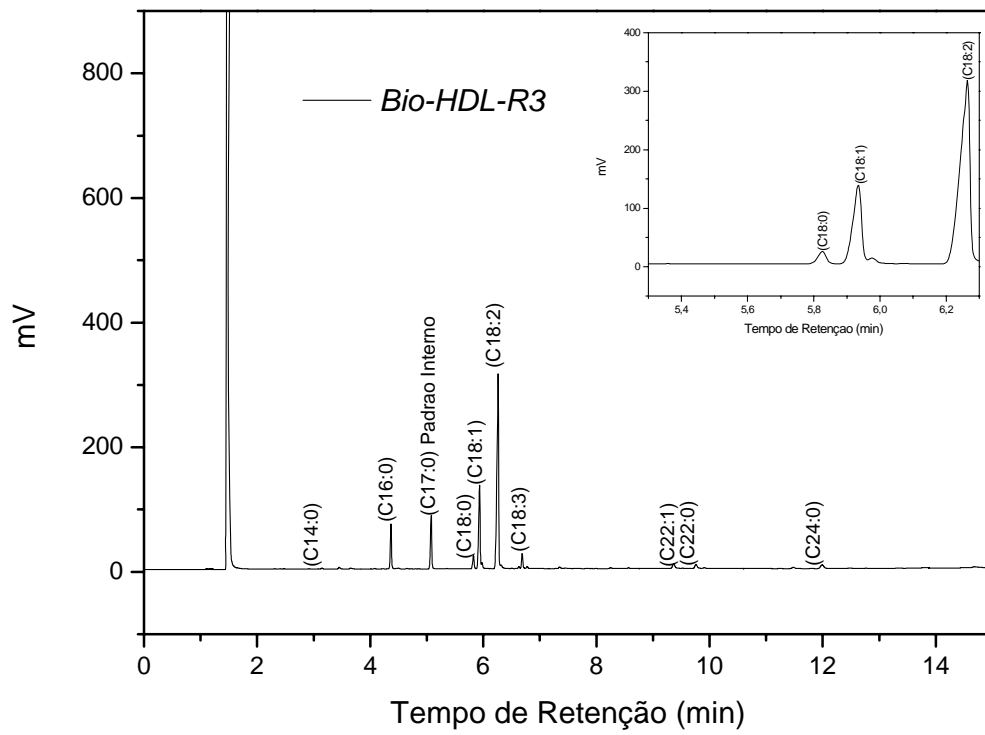


Figura 5.17 – Cromatograma do Biodiesel sintetizado usando o catalisador HDL-R3.

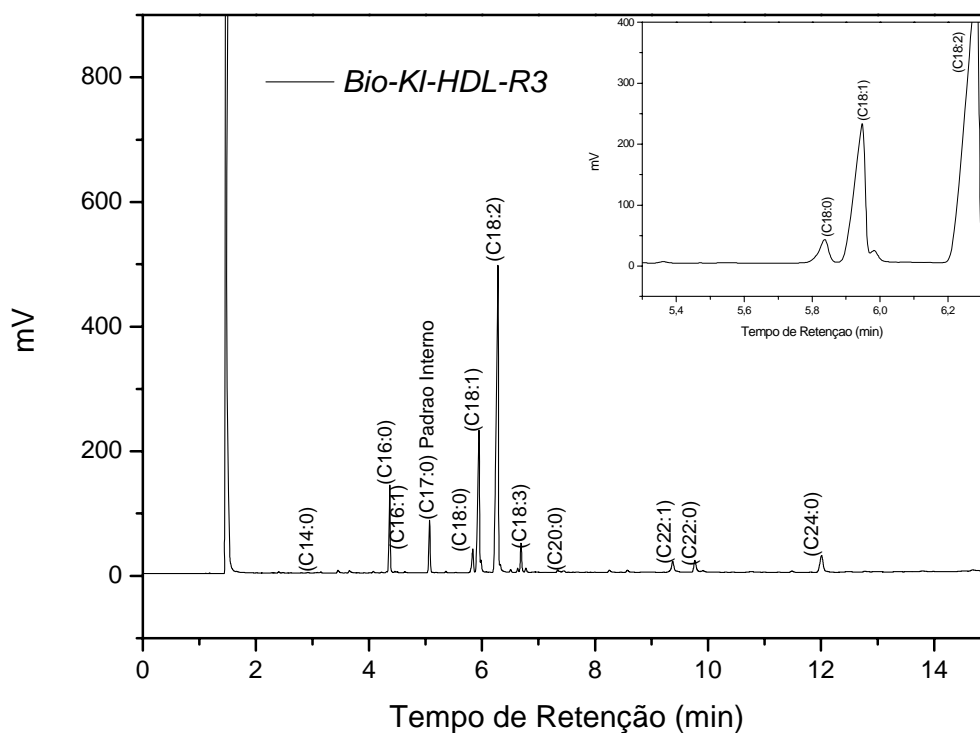


Figura 5.18 – Cromatograma do Biodiesel sintetizado usando o catalisador KI-HDL-R3.

Para os cromatogramas dos biocombustíveis obtidos pela catálise promovida pelo HDL-R3, os picos mostraram-se menos intensos, se comparados com o biodiesel obtido pelo HDL-R1. Em compensação, os picos referentes aos ésteres esteárico e oléico apareceram normalmente no gráfico – não foram sobrepostos, todavia, realizou-se a ampliação do gráfico para melhor visualização. Para o biodiesel obtido pelo catalisador KI-HDL-R3, os picos desses ésteres foram melhor separados, sendo quantificados com clareza.

Uma vez que todas as análises cromatográficas foram realizadas no mesmo dia, num mesmo equipamento, com a mesma coluna capilar e os biocombustíveis se originaram de um mesmo óleo vegetal, o óleo de girassol, o fato da coeluição dos picos dos ésteres esteárico e oléico, para os catalisadores de HDL-R1 com ou sem KI e, a separação desses ésteres, para os catalisadores HDL-R3 com ou sem KI, pode ser atribuída à eficiência do catalisador na conversão desses ésteres. Portanto, pode-se dizer que o catalisador HDL-R1 é eficiente para converter triglicerídeos em ésteres e o HDL-R3 é melhor para separar os ésteres, visto que o percentual de conversão não foi tão alto (**Tabela 5.9**).

Tabela 5.9 – Composição dos principais ésteres metílicos do biodiesel de girassol.

Ésteres	Biodiesel (%)			
	HDL-R1	KI-HDL-R1	HDL-R3	KI-HDL-R3
Metil Mirístico (C14:0)	0,088	0,079	0,22	0,091
Metil Palmítico (C16:0)	8,23	8,37	7,57	7,13
Metil Palmitoléico (C16:1)	0,12	0,11	0,32	0,10
Metil Estearíco (C18:0)	3,43	3,42	1,20	2,56
Metil Oléico (C18:1)	22,73	22,91	16,92	18,12
Metil Linoléico (18:2)	50,36	51,60	44,40	43,94
Metil Linolênico (18:3)	3,26	3,39	3,15	3,05
Metil Araquídico (C20:0)	0,37	0,40	0,74	0,33
Metil Behênico (C22:0)	1,34	1,20	2,18	2,53
Metil Erúcico (C22:1)	0,045	0,053	1,56	2,30
Metil Lignocérico (C24:0)	0,11	0,067	0,28	0,28
Outros	8,26	7,58	16,09	14,90
TOTAL	98,3	99,2	94,6	95,3

Pelo estudo cromatográfico, pode-se inferir que o uso do KI-HDL-R1 como catalisador, pela metodologia adotada, apresentou melhor resultado, sendo de 99,2% a conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos do óleo de girassol. Desta forma, o biodiesel está dentro das especificações do Regulamento Técnico ANP nº 1/2008, que exige teor de ésteres acima de 96,5 %. Os outros catalisadores também apresentaram desempenho catalítico satisfatório, com exceção do HDL-R3, com 94,6% de conversão, abaixo do valor exigido pela

norma. Considera-se que a cromatografia é uma técnica eficiente para avaliar se a conversão em ésteres metílicos foi completa e, conseqüentemente, se houve a formação de biodiesel.

Comparando os resultados obtidos dos ensaios cromatográficos e termogravimétricos, pode-se perceber que os resultados das perdas de massa (em porcentagem) se correlacionam com os resultados da taxa de conversão total dos ésteres metílicos obtidos. O biodiesel sintetizado usando o catalisador KI-HDL-R1 apresentou similaridade nos valores dos resultados, uma vez que demonstrou uma única perda de massa para a análise termogravimétrica correspondendo a 97,8%, enquanto a taxa de conversão por cromatografia apresentou um valor igual a 99,2%. A mesma correlação também foi encontrada para os demais biodiesel sintetizados com os diferentes catalisadores desenvolvidos neste trabalho, pois à medida que se diminuía o teor de ésteres totais obtidos cromatograficamente, notava-se mais de uma perda de massa nas análises termogravimétricas, indicando que ainda existia ácidos graxos provenientes do óleo de girassol, que não foram convertidos. A termogravimetria não é usada como técnica quantitativa para avaliar a taxa de conversão de triglicerídeos em ésteres, contudo, quando se realiza a correlação entre essa técnica e a cromatografia gasosa, os resultados de perdas de massa extraídos das curvas TG são praticamente iguais aos da pela cromatografia. Portanto, a termogravimetria pode sim ser usada para avaliar a taxa de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos durante a reação de transesterificação como mostrado na **Tabela 5.10**.

Tabela 5.10 – Comparação entre os resultados da cromatografia e termogravimetria.

Ésteres	Biodiesel (%)			
	HDL-R1	KI-HDL-R1	HDL-R3	KI-HDL-R3
TOTAL (CG)	98,3	99,2	94,6	95,3
TOTAL (TG)	98,0	97,8	96,2	96,5

6 CONCLUSÕES

Nesse trabalho, foi estudada a preparação de catalisadores, os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) tipo hidrotalcitas e um novo catalisador, o HDL impregnado com Iodeto de potássio (KI) em sua estrutura. Esses materiais foram sintetizados para a aplicação no processo catalítico para obtenção de biodiesel derivado do óleo de girassol. Avaliando-se os resultados obtidos, observou-se que:

- A síntese e caracterização do material HDL tipo hidrotalcita apresentaram resultados correspondentes aos da literatura estudada;
- Os catalisadores HDLs sintetizados com variações na razão molar Mg^{2+}/Al^{3+} e os HDLs impregnados com KI apresentaram resultados satisfatórios na reação de transesterificação do óleo de girassol em biodiesel, promovendo um rendimento de, em média, 89,5% do óleo de girassol em ésteres metílicos;
- A calcinação em 550 °C por 2h foi satisfatória para manutenção da estrutura base das HDL, assim como para o surgimento de uma fase espinélio ($MgAl_2O_4$). Com a calcinação também se obteve K_2O .
- A impregnação de KI na estrutura do HDL-R1 aumentou a basicidade desse material; contudo, para o HDL-R3 ocorreu uma diminuição da basicidade. Isso se deu provavelmente ao tamanho do íon potássio (K^+), maior que o Mg^{2+} rompendo a estrutura do HDL e diminuindo os sítios básicos;
- Os catalisadores HDL-R1 e KI-HDL-R1 apresentaram os melhores percentuais de conversão de triglicerídeos em ésteres. Já os catalisadores HDL-R3 e KI-HDL-R3 não forma tão satisfatórios, ou seja, acima de 96,4%;
- A variação da razão de Mg^{2+}/Al^{3+} na síntese do HDL proporcionou a formação de materiais com propriedades diferentes, então à medida que se aumentou a razão Mg^{2+}/Al^{3+} a atividade catalítica diminuiu de intensidade. Isso pode ter acontecido devido a uma reorganização estrutural provocada pelo aumento da concentração de Magnésio na proporção química;
- Pela cromatografia, o catalisador que mostrou melhor atividade catalítica foi o KI-HDL-R1 – 99,2% de conversão. Provavelmente decorrente da formação de espécie

K_2O (observado por DRX e teste de basicidade) através da decomposição térmica do KI, que intensificou os sítios básicos do material;

- Após comparação dos resultados da cromatografia com a termogravimetria pode-se inferir que a termogravimetria pode sim ser usada para avaliar a taxa de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos durante a reação de transesterificação;
- Pode-se concluir que o material HDL tipo hidrotalcita é um bom catalisador para a síntese do biodiesel e a otimização dos seus processos de síntese pode aumentar o rendimento da reação de transesterificação. A impregnação do KI na estrutura do HDL mostrou-se como um agente de otimização da atividade catalítica do HDL;
- Para os parâmetros monitorados, pode-se dizer que os biodieseis obtidos encontram-se dentro dos limites estabelecidos e regulamentados pela ANP, exceto o valor da viscosidade, a qual pode ter sido influenciada pelo tipo de catalisador.

REFERÊNCIAS

- ABREU, F. R. et al. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 209, p. 29-33, 2004.
- ALBUQUERQUE, M.C.G. et al. CaO Supported on Mesoporous Silicas as Basic Catalysts for Transesterification Reactions. **Applied Catalysis A: General**, v.334, p.35-43, 2008.
- ALBUQUERQUE, M.C.G. **Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos para a produção de biocombustíveis**. 2008.130 f. Tese (Doutora em Química) – Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2008.
- ALLINGER, N. L. **Química Orgânica**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 1976. 961 p.
- ALLMANN, R. Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen: $[Me(II)1-xMe(III)x(OH)2]_{x+}$. **Chimia**, v.24, n.3, p.99-108, 1970.
- ANP - Agência Nacional de Petróleo. Resolução nº 42, de 2004. **Regulamento Técnico**, n. 4, 2004. Brasília: Diário Oficial da União. Disponível em:<<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 26 maio 2008.
- _____. REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008. **Regulamento Técnico**, n. 1/2008. Brasília: Diário Oficial da União. Disponível em:<<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 12 jun 2008.
- _____. RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 2008. **Regulamento Técnico**, n. 1/2008. Brasília: Diário Oficial da União. Disponível em:<<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 26 maio 2008.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis. **Dados estatísticos**. Brasília, 2005. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em: 04 jun 2008.
- ANP - Mistura de 4% de biodiesel ao diesel passa a ser obrigatória em 01/07/09. Assessoria de imprensa/ANP. Disponível em:<http://www.anp.gov.br/conheca/noticias_int.asp?intCodNoticia=347>. Acesso em: 30 jun 2009.
- ARAÚJO, A.S.; JÚNIOR, V.J.F.; ARAÚJO, S.A. Propriedades físico-químicas e catalíticas de silicoaluminofosfato modificado por hidróxido de sódio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2, 1998, São Paulo. **Anais...** São Paulo: [s.n.],1998. CD ROM.
- ASTM D 2709 – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Method for Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge, 1996. Disponível em: <www.astm.org/Standards/D2709.htm>. Acesso em: 30 jun 2009.
- ASTM D 4052 – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter, 1996. Disponível em: <www.astm.org/Standards/D4052.htm>. Acesso em: 30 jun 2009.

ASTM D 445 – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity), 2004. Disponível em: <www.astm.org/Standards/D445.htm>. Acesso em: 30 jun 2009.

ASTM D 4530 – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method), 2007. Disponível em: <www.astm.org/Standards/D4530.htm>. Acesso em: 30 jun 2009.

ASTM D 664 – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2007. Disponível em: <www.astm.org/Standards/D664.htm>. Acesso em: 30 jun 2009.

ASTM D 93 – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, 2007. Disponível em: <www.astm.org/Standards/D93.htm>. Acesso em: 30 jun 2009.

ASTM D 4737 – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation, 2006. Disponível em: <www.astm.org/Standards/D976.htm>. Acesso em: 30 jun 2009.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. São Paulo: ARTMED. 2002. p.195-211.

BANNAYAN, M. et al. Modeling the interactive effects of atmospheric CO₂ and N on rice growth and yield. **Field Crops Research**, v. 93, p. 237-251, 2005.

BARAL, A.; GUHA, G. S. Trees for carbon sequestration or fossil fuel substitution: the issue of cost vs. carbon benefit. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, p.51-55, 2004.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel of production from vegetable oils in India. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v.9, p. 363-378, 2005.

BELLOTO, M. et al. Hydrotalcite decomposition mechanism: A clue to the structure and reactivity of spinel-like mixed oxides. **Journal of Physical Chemistry**. v.100, p. 8535-8542, 2002.

BISH, D. L. Anion exchange in the pyroaurite group mineral takovite: applications to other hydroxide minerals. **Bulletin Mineralogie**, v.103, p.170-175, 1980.

BRATERMAN, P.S. et al. Handbook of Layered Materials. In: NEW YOUR, p.373, 2004.

CABOT, A. et al. Influence of the catalytic introduction procedure on the nano-SnO₂ gas sensor performances: Where and how stay the catalytic atoms? **Sensors and Actuators B: Chemical**. v.79, 98, 2001.

CANTRELL, D.G. et al. Structure-reactivity Correlations in MgAl Hydrotalcite Catalysts for biodiesel Synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v.287, p.183-190, 2005.

CAVANI, F., TRIFIRÓ, F., VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v.11, n.2, p. 173-301, 1991.

CEOTTO, E. The issues of energy and carbon cycle: new perspectives for assessing the environmental impact of animal waste utilization. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 191-196, 2005.

CIOLA, R.; **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Editora Moderna. 1981. 204 p.

CHEMKEYS, Curso de Cromatografia Gasosa. Disponível em: <www.chemkeys.com.br> Acesso em: 15 maio 2007.

CHIEN, Y. et al. Characterization of Biodiesel and Biodiesel Particulate Matter by TG, TG-MS, and FTIR, **Energy & Fuels**, v.23, p.202–206, 2009.

CLIMENT, M.J. et al. Increasing the Basicity and Catalytic Activity of Hydrotalcites by Different Synthesis Procedures. **Journal of Catalysis**, v.225, p.316-323, 2004.

CORMA, A., From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. **Chemical Review**, v.97, p. 2373-2419, 1997.

COSTA, H.S.P. Biodiesel: ANP e o Biodiesel. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 10 jun 2008.

CREPALDI, L. E.; VALIM, J. B.; Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações-Revisão, **Química Nova**, v.21, p.300, 1998.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in energy and combustion science**, v. 30, p. 220-229, 2005.

DI COSIMO, J. I. et al. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. **Journal of Catalysis**, v.178, n.2, p.499-510, 1998.

DING, Y.; ALPAY, E. Adsorption-enhanced steam reforming, **Chemistry Engineering Science**, v.55, n.18, p.3929-3940, 2000a.

DING, Y.; ALPAY, E. Equilibria and kinetics of CO₂ adsorption on hydrotalcite adsorbent, **Chemistry Engineering Science**, v.55, n.17, p.3461-3474, 2000b.

DORIAN, J. P.; FRANSSEN, H. T.; SIMBECK, D. R. Global challenges in energy. **Energy Policy**, v. 34, p. 1984-1991, 2006.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro de Tecnologia Agrícola e Alimentar. Transesterificação de óleos vegetais para fins combustíveis. **Boletim de pesquisa**. n. 8. Rio de Janeiro, 1984.

EN 14103 – EN STANDARDS, Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents, 2003. Disponível em: <www.standardsdirect.org/.../StandardsCatalogue24_view_11482.html>. Acesso em: 30 jun 2009.

FERRÃO-GONZALES, A.D. et al. Produção Experimental de Biodiesel por Transesterificação Enzimática, **DIÁLOGOS & CIÊNCIA - REVISTA DA REDE DE ENSINO FTC**. Ano II, n. 7. 2008.

FERRARI, A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel from soybean: characterization and consumption in energy generator. **Química Nova**, v. 28, p. 19-23, 2005.

FORANO, C. **Clay Surfaces – Fundamentals and Applications**. Amsterdam: Academic Press, 2004.

FORMOSO, M. L. L. et al. **Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia**. São Paulo: Edgard Blücher. 1985.

FROST, R.L.; PALMER, S.J.; SPRATT, H.J., Thermal Decomposition of Hydrotalcites with Variable Cationic Ratios, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 95, p.123–129, 2009.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Kobe, Japan, v.92 n.5, p. 405-416, 2001.

GALVÃO, L.P.F.C. **Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona**. 2007. 130 f. Dissertação (Mestre em Química) – Departamento de Química. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GAZZONI, D. L. **Historia do biodiesel**. [S.l.]: Virtual Books, Disponível em: <www.biodieselbr.com>. Acesso em: 15 jun 2008.

GREWELL, D. et al. Thermogravimetric Quantification of Biodiesel Produced via Alkali Catalyzed Transesterification of Soybean oil, **Energy & Fuels**, v.23, p.989–992, 2009.

GUARIEIRO, L.L.N. et al. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 1313-1330, 2005.

HARRIS, D. C; **Análise Química Quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

HOLANDA, H. **O Biodiesel e a Inclusão Social**. Brasília: Câmara dos Deputados – Coordenação de Publicações, 2004.

RN PRODUZ biodiesel a partir de girassol, **Jusbrasil**. Disponível em: <<http://www.jusbrasil.com.br/politica/27858/rn-produz-biodiesel-a-partir-de-girassol>>. Acesso em: 30 jun 2008.

KUNG, H. H.; KO, E. I.; Preparation of oxidized catalysts and catalyst supports – A review of recent advances, **The Chemistry Engineering Journal**, v.64, n.2, p.203-214, 1996.

LEMCOFF, N.O.; SING, K.S.W. Adsorption of carbon dioxide on hydroxylated and dehydroxylated silicas. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.61, 227, 1977.

LOPEZ, D.E.; BRUCE, D.A.; LOTERO, E., Transesterification of Triacetin with Methanol on Solid acid and Base Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.295, p. 97-105, 2005.

LÓPEZ-SALINAS, E. et al. Formation of base sites on calcined Mg-Ga hydrotalcite-like $[Mg_{1-x}Ga_x(OH)_2](CO_3)_{x/2}.mH_2O$, **Journal of Physical Chemistry B**, v.101, n.26, p.5112-5117, 1997.

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

MACIEL, A.P. et al. Processing effects of nanometric rare earth-doped tin oxides on the synthesis of methyl vinyl ketone. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v.81, 211, 2004.

MALISKA, A. M., Microscopia eletrônica de varredura e microanálise – UFSC. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web_MEV/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 05 abr 2007.

MARANGONI, R. Imobilização de nanopartículas de ferro em óxidos isolantes e semicondutores. 2005. 140 f. Dissertação (Mestre em Química) – Departamento de Química Inorgânica. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2005.

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

MELO, J. C. et al. Avaliação Preliminar do Potencial do Pinhão Manso para a Produção de Biodiesel. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 1, 2006, Brasília. **Anais...** Brasília: [s.n.], 2006. CD ROM.

MITTELBAACH, M., Diesel fuel derived from vegetable oils VI: Specifications and quality control of biodiesel. **Bioresource Technology**, v.57, p.7-11, 2006.

MDA – MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO. Disponível em: <<http://www.mda.gov.br/portal/index/show/index/cod/134/codInterno/17658>>. Acesso em: 14 ago 2008.

MMA – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **A viabilidade de utilização de óleo vegetal – biodiesel como fonte alternativa de energia**. Disponível em <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/relatoriofinal.pdf>>. Acesso em: 07 nov 2005.

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanco Energético Nacional 2006**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/site/menu/select_main_>. Acesso em: 14 ago 2008.

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Energias Renováveis no Brasil**. Disponível em <http://www.mme.gov.br/programs_display.do?chn=90a>. Acesso em: 07 nov 2005.

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

NBR 14359. Produtos de Petróleo – Determinação da corrosividade – Método da Lâmina de Cobre, 1997. Disponível em: <www.anp.gov.br/doc/petroleo/P13099.doc>. Acesso em: 30 jun 2009.

NBR 10441. Produtos de Petróleo - Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica, 2007. Disponível em: <www.anp.gov.br/doc/audiencia.../Audiencia_Publica_062005.pdf>. Acesso em: 30 jun 2009.

NDIAYE, P.M. et al. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 37, p. 29-37, 2006.

NOSCHANG NETO, J. N., Instituto Brasil PNUMA. **Informativo do Comitê Brasileiro do programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente**. FEV./MAR, nº 81. 2005.

O BIODIESEL: definições. **Portal do biodiesel**. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/>>. Acesso em: 15 jan 2008.

OOKUBO, A., OOI, K., TANI, F., HAYASHI, H. Phase transition of Cl^- - Intercalated hydrotalcite-like compound during ion exchange with phosphates, **Langmuir**, v.10, n.2, p.407-411, 1994.

OTTMANN, G.; **Coamo: apoio aos programas brasileiros de biocombustíveis**. Disponível em: <www.camara.gov.br/internet/infdoc/Publicacoes>. Acesso em: 15 jan 2008.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica. Brasil. 2003. 68 p.

PARRO, J.E. A visão do setor petróleo. In: **Perspectivas do álcool combustível no Brasil**. São Paulo: IEE/USP, 1996, p.166, 1996.

PAUSCH, I. et al. Synthesis of Disordered and Al-Rich Hydrotalcite-Like Compounds. **Clays and Clay Minerals**, v.34, p.507-510, 1986.

PETERSON, C.L. et al. Batch type transesterification process for winter rape oil. **Application Engeneer Agric**, v. 7, p. 711–716, 1991.

POUSA, G.P.A.G.; SANTOS, A.L.F.; SUAREZ, P.A.Z.; Histórico e Política do Biodiesel no Brasil. Disponível em: <www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007>. Acesso em: 15 jan 2008.

PREVOT, V.; FORANO, C.; BESSE, J.P. Intercalation of anionic oxalato complexes into layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 153, p. 301,2000.

RAGHUVANSHI, S P.; CHANDRA, A.; RAGHAV, A. K. Carbon dioxide emissions from coal based power generation in India. **Energy Conversion and Management**, v. 47, p. 427-441, 2006.

RAMOS, L.P. et al. Biodiesel: Um Projeto de sustentabilidade econômica e socioambiental para o Brasil. **Revista biotecnologia & desenvolvimento**, São Paulo, v. 31, 2003.

RATHMANN, R. et al. **Biodiesel: uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira?**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, POA, Brasil, 2005.

RATHMANN, R. et al. Uma proposta de modelo para avaliar a viabilidade do biodiesel no Brasil. In: **Teoria e Evidência Econômica**, Passo Fundo: [s.n.], 2006, p. 81-107

REDDY, C.; REDDY, V.; OSHEL, R.; VERKADE, J.G., Room-Temperature Conversion of Soybean Oil and Poultry Fat to Biodiesel Catalyzed by Nanocrystalline Calcium Oxides. **Energy and Fuels**, v.20, p.1310-1314, 2006.

REICHLER, W.T. Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals. **Journal of Catalysis**, v.94, p.547-557, 1985.

REICHLER, W.T., KANG, S.Y., EVERHARDT, D.S. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. **Journal of Catalysis**, v.101, p.352-359, 1986.

REY, F., FORNÉS, V. Thermal decomposition of hydrotalcites. An infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopy study. **Journal Chem Soc Faraday Trans**, v.88, n.15, p. 2233-2238, 1992.

RIVES, V.; ULIBARRI, M. A. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 181, p. 61-120, 1999.

ROY, A. DE; FORANO, C; EL MALKI, K.; BESSE, J. P.; Anionic Clays: trends in pillaring chemistry. In: **Synthesis of Microporous Materials**, 1. ed., New York, Van Nostrand Reinhold, v. 2, c. 7, 1992. p. 108-169.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Edgard Blücher LTDA.1988.

SCHUMACHER, L.G. et al. Heavy-duty Engine Exhaust Emission Tests Using Methyl Ester Soybean Oil/Diesel Fuel Blends, **Bioresource Technology**, v.57, p.31-36, 1996.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. Transesterification of vegetable oils: a review **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.9, p.199, 1998.

SETTLE, F. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. USA: Prentice Hall, 1997.

SHEN, J., KOBE, J. M., CHEN, Y., DUMESIC, J. A.; Synthesis and surface acid/base properties of magnesium-aluminum mixed oxides obtained from hydrotalcites, **Langmuir**, v.10, n.10, p.3902-3908, 1994.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman. 2002.

SOUZA, P.H.G. et al. Produção de biodiesel etílico utilizando misturas de óleo de fritura e óleo de soja por catálise básica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 12, 2003, Angra dos Reis-RJ. **Anais...** Angra dos Reis: [s.n.] p.947, 2003.

SOUZA, M.J.B., **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para a hidrodessulfurização de frações de petróleo.** 2005. 224 f. Tese (Doutor em Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Natal. 2005.

SILVA, C.L.M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol.** 2005. 78 f. Dissertação (Mestre em Química) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas-SP. 2005.

SILVA, E.F.B. **Preparação e caracterização de catalisadores do tipo Ni/SAPO-5 e Pt/SAPO-5.** 2005. 70 f. (Trabalho de Conclusão de Curso-TCC). Departamento de Química Inorgânica – Universidade Federal Campina Grande – UFCG. Campina Grande-PB. 2005.

SILVEIRA, J. L.; CARVALHO, J. A.; VILLELA, I. A. C. Combined cycle versus one thousand diesel power plants: pollutant emissions, ecological efficiency and economic analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p.56-64, 2005.

SILER-MARINKOVIC, S.; TOMASEVIC, A. Transesterification of sunflower oil in situ. **Fuel**, v.77, p.1389, 1998.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 111-133, 2000.

SUPLES, G.J. et al. Transesterification of Soybean Oil with Zeolite and Metal Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.257, p.213, 2004.

SYCHEV M. et al. Hydrotalcites: relation between structural features, basicity and activity in the Wittig reaction. **Applied Clay Science**, v.18, n.1-2, p.103-110, 2001.

TELLES, M.M. **Caracterização dos grãos, torta e óleo de três variedades de girassol. (*Helianthus annuus L.*) e estabilidade do óleo bruto.** 2006. 79 f. Dissertação (Mestre em Ciência dos Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis. 2006.

TODA, M. et al. Green Chemistry: biodiesel made with sugar catalyst. **Nature**. v.438, p.178, 2005.

TORRES, E.A. et al. Biodiesel: o combustível para o novo século. **Bahia Análise e Dados**, 16, n. 1, 2006, p. 89-95.

TROMBETTA, M. et al. Ammonia adsorption and oxidation on Cu/Mg/Al mixed oxide catalysts prepared via hydrotalcite-type precursors, **Langmuir**, v.13, p.4628-4637, 1997.

TURATTI, J. M. Óleos vegetais como fontes de alimentos funcionais. In: SIMPÓSIO SOBRE ALIMENTOS FUNCIONAIS PARA O NOVO MILÊNIO: Qualidade de Vida e Saúde, 1, Campinas-SP, 2000.

VALIM, J. B. **A química dos átomos dopantes de 51Cr(III) em K₂CrO₄**. Tese (Doutorado EM Química). Instituto de Química - IQ-UNICAMP. Campinas. 1988.

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

VILLANUEVA, S.B.L. **Preparação e Caracterização de Hidrotalcitas Mg/Al Calcinadas e suas Propriedades Catalíticas para Reações de Conversão de Etanol**. 2005. 260 f. Tese (Doutora em Engenharia Química) – Desenvolvimento de Processos Químicos. Universidade Estadual de Campinas –UNICAMP. Campinas-SP. 2005.

WIHERSAARI, M. Greenhouse gas emissions from *final* harvest fuel chip production in Finland. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, p. 435-443, 2005.

YAMAMOTO, T. et al. Synthesis of hydrotalcite with high layer charge for CO₂ adsorbent, **Energy Conversion and Management**, v.36, n.6-9, p.637-640, 1995.

YONG, Z.; RODRIGUES, A. E. Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide. **Energy Conversion and Management**.v.43, p.1865–1876, 2002.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L., 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.

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

XIE, W.; LI, H., Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.255, p.1–9, 2006.

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

ZENG, H.Y.; FENG, Z; DENG, X; LI, Y. Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. **Fuel**, v.87, p.3071–3076, 2008.

ZHU, H. et al. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. **Chinese Journal of Catalysis**, v.27, p.391, 2006.

ZHU, S. et al. Simultaneous Saccharification and Fermentation of Microwave/Alkali Pretreated Rice Straw to Ethanol. **Biosystems Engineering**, v. 92 n. 2, p. 229-235, 2005.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)