



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
REDE DE BIODIVERSIDADE E BIOTECNOLOGIA DA
AMAZÔNIA LEGAL - BIONORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DA REDE BIONORTE



ÓXIDOS METÁLICOS ESTRUTURADOS COMO CATALISADORES
NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO E METÍLICO.

LUCY ROSE DE MARIA OLIVEIRA MOREIRA

São Luís - MA

2018

LUCY ROSE DE MARIA OLIVEIRA MOREIRA

**ÓXIDOS METÁLICOS ESTRUTURADOS COMO CATALISADORES
NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO E METÍLICO.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal – BIONORTE da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do título de Doutor em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Cícero W. Brito Bezerra

São Luís - MA

2018

LUCY ROSE DE MARIA OLIVEIRA MOREIRA

**ÓXIDOS METÁLICOS ESTRUTURADOS COMO CATALISADORES
NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO E METÍLICO.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal – BIONORTE da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do título de Doutor em Biotecnologia.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra - Orientador
Universidade Federal do Maranhão (Presidente da Banca)

Prof. Dr. Robson Fernandes Farias
Universidade Federal do Rio Grande Norte

Prof. Dr. Edmar Pereira Marques
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Victor Elias Mouchrek Filho
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dra. Rita de Cássia Silva Luz
Universidade Federal do Maranhão

Dedico esta conquista a minha família e aos professores de minha vida, que ensinaram caminhos e mostraram um mundo novo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que me foi dado;

A minha família, por tudo que me ensinaram;

Ao meu orientador, Professor Dr. Cícero W. Brito Bezerra e ao Professor Dr. Maurício Boscolo pela amizade, atenção, dedicação, paciência e ensinamentos;

Aos professores do Programa Bionorte-MA, por contribuírem com a minha formação acadêmica;

Aos amigos do laboratório, LQIM – UFMA.

Aos Amigos Adônis Coelho e Marcelo Mancini pela ajuda e apoio na UNESP-SP de São Jose do Rio Preto.

Aos amigos da turma 2014 do Programa Bionorte, a amizade de Angela Mouzinho, Leila Maria, Conceição e Helmara Diniz pelo apoio e incentivo ao doutorado.

Ao Laboratório pelas análises realizadas Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – IBILCE/UNESP Campus de São Jose do Rio Preto –SP, Brasil. Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental- NCCA - Universidade Federal do Maranhão – UFMA. São Luís -MA, Brasil. Central Analítica de Química – Universidade Federal do Maranhão –UFMA, São Luís -MA, Brasil. Laboratórios da Central Analítica de Materiais – CEMAT- Universidade Federal do Maranhão –UFMA, São Luís -MA, Brasil. Central de Energia e Ambiente – CEA - Universidade Federal do Maranhão –UFMA, São Luís -MA, Brasil.

Fundação de Amparo a pesquisa no estado do Maranhão- FAPEMA pelo apoio financeiro a viagem a UNESP.

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPQ, pelo financiamento do projeto.

Muito obrigada!

RESUMO

A produção de biodiesel é comumente baseada na transesterificação catalítica de óleos vegetais ou de gorduras animais. Os catalisadores heterogêneos usuais conduzem a um rendimento reacional inferior ao dos homogêneos, porém, evitam problemas de corrosão, reduzem a ocorrência de reações paralelas, como a de saponificação, e facilitam a execução das etapas posteriores de purificação do combustível, tais como: neutralização da base, lavagens com água destilada a quente e secagem. Este trabalho versa sobre o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos baseados em óxidos metálicos estruturados para produção de biodiesel etílico e metílico, em substituição à catálise alcalina homogênea. Os compostos do *tipo* hidrotalcita (hidróxidos duplos lamelares, HDL's) foram sintetizados com sucesso, utilizando o método da co-precipitação, a partir dos nitratos de alumínio e de magnésio, na presença do carbonato de sódio. Sínteses na presença de nitratos de outros íons metálicos (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} e Zn^{2+}) e na de um agente direcionador da forma (sacarose) foram também realizadas. Todos os materiais obtidos foram calcinados a 450 °C para a produção dos respectivos óxidos metálicos mistos, os quais, posteriormente, foram empregados como catalisadores para a reação de transesterificação do óleo de soja e consequente produção de biodiesel (rotas etílica e metílica). Os materiais foram caracterizados por TG, DRX, MEV, EDX, IV, BET e ICP. A quantificação dos ésteres metílicos e etílicos foi realizada por Cromatografia em fase gasosa (GC-FID). As análises confirmaram a formação dos hidróxidos duplos lamelares para todos os casos, sem fase segregada. Em geral, o emprego da sacarose conduziu à formação de óxidos mistos com maior área específica superficial (250 m²/g), em relação aos demais HDL's, e aos melhores rendimentos catalíticos, tanto via rota etílica (92%) como metílica (98%).

PALAVRAS-CHAVE: biodiesel, óxidos metálicos, catálise heterogênea.

ABSTRACT

Biodiesel's production is usually based on the catalytic transesterification of vegetable oils or animal fats. Usual heterogeneous catalysts lead to a lower reaction yield than homogeneous ones. However, they avoid corrosion problems, reduce the occurrence of side reactions such as saponification, and facilitate the performance of subsequent steps of the fuel purification, such as base neutralization, washes with hot distilled water and drying. This work focuses on the development of new catalytic systems based on structured metal oxides for production of ethyl and methyl biodiesel as a replacement for the homogeneous alkaline catalysis. The compounds of hydrotalcite (layered double hydroxides, LDH's) were synthesized successfully using the co-precipitation method from aluminum and magnesium nitrates, in the presence of sodium carbonate. Synthesis in the presence of other metal nitrate ions (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} and Zn^{2+}) and a directing agent (sucrose) were performed as well. All obtained materials were calcined at 450 °C to produce the corresponding mixed metal oxides, which were subsequently employed as catalysts for the transesterification reaction of soybean oil and the consequent production of biodiesel (methyl and ethyl routes). The materials' characterization was held by TG, XRD, SEM, EDX, IR, BET and ICP. The quantitation of the methyl and ethyl esters was performed by Gas Chromatography (GC-FID). The analysis confirmed the formation of the double-layered hydroxides in all cases, with no segregated phase. In general, the employment of sucrose led to the formation of mixed oxides with greater specific surface area ($250 \text{ m}^2/\text{g}$), when compared to other HDL's, and to systems with the best catalytic yields, notably via ethylic route (92%) and the methyl route (98%).

KEYWORDS: biodiesel, metal oxides, heterogeneous catalysis.

LISTA DE ABREVIACÃO E SIGLAS

a	Dimensão da célula unitária do cristal
Å	Ångström
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
d	Índices de Miller
D	Tamanho médio dos cristalitos
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Primeira derivada da curva TGA
FTIR-ATR	Espectrofotometria no infravermelho por reflectância total atenuada
GC-FID	Cromatografia a gás com detector por ionização de chama
HDL	Hidróxido duplo lamelar
HT	Hidrotalcita
M^{2+}	Cátion bivalente
M^{3+}	Cátion trivalente
mmol	Milimol
rpm	Rotações por minuto
S_{BET}	Área superficial específica pelo método Brunauer, Emmet e Teller
TGA	Análise termogravimétrica
DRX	Difração de raios X
θ	Ângulo de difração (Teta)
λ	Comprimento de onda (Lambda)
WDXRF	Espectrometria de Fluorescência de Raios X Por Dispersão em Comprimento de Onda
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema básico do processo de transesterificação por catálise alcalina. R =cadeia alquílica ácidos graxos; R¹ = glicerol; R² = álcool substituinte. 17
- Figura 2.** Esquema simplificado da reação de transesterificação por catálise alcalina. R = cadeia alquílica ácidos graxos; R¹ = glicerol; R² = álcool substituinte18
- Figura 3.**Esquema básico do processo de transesterificação por catálise heterogênea com sítios alcalinos. 19
- Figura 4.**Estrutura tridimensional de uma hidrotalcita23
- Figura 5.**Representação esquemática da superfície dos óxidos com a presença de sítios catalíticos de Lewis interagindo com triacilglicerídeo e etanol24
- Figura 6.**Formula estrutural da Sacarose26
- Figura 7.** Frascos de vidro com tampa de borracha e lacre de alumínio utilizado como reator e agitador magnético com aquecimento utilizado para as reações de transesterificação. (A) Frasco de vidro, lacre de borracha e tampa de alumínio, (B) Frasco lacrado com os reagentes, o catalisador e a barra de agitação magnética, (C) Agitador magnético com suporte metálico adaptado onde foram conduzidas as reações. 32
- Figura 8.**Difratogramas de Raios X das amostras de HT não calcinadas..... 40
- Figura 9-**Difratogramas de Raios X de uma das amostras preparadas (HDL-Zn), após exaustiva lavagem com água.41
- Figura 10.**Difratogramas de Raios X das amostras de HT e HDL's não calcinadas, preparadas na presença de sacarose, como agente direcionador da estrutura..... 43
- Figura 11-**Difratogramas de Raios X das amostras calcinadas de HT preparadas na ausência da sacarose (A); na presença da sacarose (B). 45
- Figura 12 -** Difratogramas de Raios X das amostras de HT não calcinadas, com 50% dos seus respectivos metais, preparadas na ausência da sacarose (A); na presença da sacarose (B). 46
- Figura 13-** Difratogramas de Raios X das amostras de HT não calcinadas, com 100% dos seus respectivos metais, preparadas na ausência da sacarose (A); na presença da sacarose (B). 48
- Figura 14.**Difratogramas de Raios X das amostras calcinadas de HT com 50% dos seus respectivos metais, preparadas na ausência da sacarose (A); na presença da sacarose (B).49

Figura 15.Difratogramas de Raios X das amostras calcinadas de HT com 100% dos seus respectivos metais, preparadas na ausência da sacarose (A); na presença da sacarose (B). 50

Figura 16.Termograma típico da decomposição de HT's com indicação dos pontos referentes aos eventos térmicos e respectivas perdas de massa. 51

Figura 17.Termogramas das hidrotalcitas (A) HT; (B) HT-Ca; (C) HT-Cu; (D) HT-Fe e (E) HT-Zn preparadas na ausência da sacarose. Atmosfera de N₂. 52

Figura 18. Espectros vibracionais na região do infravermelho das hidrotalcitas preparadas (A) na ausência da sacarose (HT; HT-Ca 10%; HT-Cu 10%; HT-Fe 10% e HT-Zn 10%) , (B) na presença da sacarose (SAC/HT; SAC/HT-Ca 10%; SAC/HT-Cu 10%; SAC/HT-Fe 10% e SAC/HT-Zn 10%), (C) na ausência da sacarose (HT; HT-Ca 50%; HT-Cu 50%; HT-Fe 50% e HT-Zn 50%) e (HT-Ca 100%; HT-Cu 100%; HT-Fe 100% e HT-Zn 100%) e (D) na presença da sacarose (SAC/HT-Ca 50%; SAC/HT-Cu 50%; SAC/HT-Fe 50% e SAC/HT-Zn 50%) e (SAC/HT-Ca 100%; SAC/HT-Cu 100%; SAC/HT-Fe 100% e SAC/HT-Zn 100%) 56

Figura 19.-Cromatograma típico (GC-FID) do biodiesel etílico produzido a partir da catálise heterogênea empregando óxidos mistos estruturados. 1 – Palmitato de Etila, 2 – Padrão interno (heptadecanoato de metila), 3 – Oleato de Etila, 4 –Linoleato de Etila e 5 – *Linolenato de Etila*..... 59

APÊNDICE

Apêndice 1. Composição química (m %) da Hidrotalcita (HT) por fluorescência de Raios-X.....	72
Apêndice 2. Espectros de EDS para as superfícies das hidrotalcitas (A) HT; (B) HT-Ca; (C) HT-Cu; (D) HT-Fe e (E) HT-Zn.....	73
Apêndice 3. Percentuais atômicos dos elementos constituintes das hidrotalcitas HT preparadas na ausência e presença da sacarose por Análise Dispersiva de Raios-X (EDX).....	74
Apêndice 4. Micrografias das hidrotalcitas (A) HT; (B) HT-Ca; (C) HT-Cu; (D) HT-Fe e (E) HT-Zn preparadas na ausência da sacarose. Nível de magnificação: 4000x.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação de Catalisadores (HELWANI et al, 2009; ZHANG et al, 2010).....	21
Tabela 2. Condições operacionais utilizadas nas determinações dos metais por ICPE.....	29
Tabela 3. Teores de metais (mmol L ⁻¹) e razão molar Mg/Al para os materiais preparados na ausência e presença de sacarose.	35
Tabela 4. Formulações para os HDL's preparados a partir da formula genérica [M _{2+x-1} M _{3+x} (HO ⁻) ₂] _x +Am ^{-x/m} .nH ₂ O.....	37
Tabela 5. Reflexões (valores em 2 Θ) observadas para os materiais preparados e não calcinados	40
Tabela 6. Parâmetros de rede (a e c) e tamanho dos cristalinos nas amostras de HDL's.....	41
Tabela 7. Reflexões (valores em 2 Θ) observadas para os materiais não calcinados, preparados na presença de sacarose como agente direcionador da estrutura.	43
Tabela 8. Parâmetros de rede (a e c) e tamanho dos cristalinos nas amostras de HT preparadas na presença de sacarose, como agente direcionador da estrutura.	44
Tabela 9. Reflexões (valores em 2 Θ) observadas para os materiais não calcinados, preparados na ausência e presença de sacarose como agente direcionador da estrutura.	46
Tabela 10. Parâmetros de rede (a e c) e tamanho dos cristalinos nas amostras de HT preparadas na presença de sacarose, como agente direcionador da estrutura.	47
Tabela 11. Reflexões (valores em 2 Θ) observadas para os materiais não calcinados, preparados na ausência e presença de sacarose como agente direcionador da estrutura.....	48
Tabela 12. Parâmetros de rede (a e c) e tamanho dos cristalinos nas amostras de HT preparadas na presença de sacarose, como agente direcionador da estrutura.	49
Tabela 13. Comportamento térmico das amostras de HT's preparadas na ausência e presença da sacarose.....	54
Tabela 14. Área superficial específica (m ² g ⁻¹) dos óxidos com metais divalentes e trivalente a temperaturas de calcinação (450° C)	58

Tabela 15. Percentagem de conversão em biodiesel (metílico e etílico) empregando-se catalisadores heterogêneos do tipo óxidos mistos, oriundos da calcinação de HT's (450 °C). 60

Tabela 16. Rendimento de Biodiesel após o Reuso..... 61

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Catálise Homogênea	19
1.2. Catálise Heterogênea	20
1.3. Hidróxido duplo lamelares (HDL's)	23
1.4. Agente estruturante da forma	25
2. OBJETIVOS	27
2.1. Geral	27
3. MATERIAL E MÉTODOS	28
3.1. Materiais	28
3.2. Síntese, caracterização dos matérias e produção de biodiesel	28
3.2.1. Síntese dos materiais tipo hidrotalcitas (HT)	28
3.2.2. Produção dos óxidos metálicos mistos	29
3.3. Caracterização dos materiais sintetizados	29
3.3.1. Determinação de metais por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICPE)	29
3.3.2. Análise de Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF)	30
3.3.3. Difração de Raios-X (XRD)	30
3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X (EDX)	31
3.3.5. Análise Termogravimétrica (TGA)	31
3.3.6. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	31
3.3.7. Área Superficial Especifica Método BET - (Brunauer, Emmet e Teller)	31
3.3.8. Transesterificação do óleo	32
3.3.9. Caracterização do biodiesel produzido	33
3.3.10. Reuso do Catalisador.	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 Determinação da composição	34

4.2 Difração de Raios X	38
4.3. Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	50
4.4. Análise Termogravimétrica (TGA)	51
4.5. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)	54
4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
4.7 Área Superficial Específica (BET)	57
4.8. Efeito Catalítico na Reação de Transesterificação	59
4.8.1 Resultados do Reuso do Catalisador	61
5. CONCLUSÃO	63
REFERÊNCIAS	64
Apêndice	71

1. INTRODUÇÃO

As consequências do grande desenvolvimento demográfico mundial em paralelo com o desenvolvimento industrial de nossa sociedade têm sido os principais norteadores da busca por combustíveis alternativos aos derivados do petróleo. Atrelado a isso ainda há a necessidade de se reduzir a emissão dos gases causadores do efeito estufa, oriundos principalmente do consumo de combustíveis fósseis pelo setor automotivo e para a geração de energia em unidades fabris (CREMONEZ, 2015). Nesse contexto, os biocombustíveis, quando derivados de matérias-primas renováveis e produzidos por processos de reconhecida sustentabilidade ambientais, surgem como alternativas de amplo interesse social e político, particularmente quando o seu uso não exige adequações significativas na tecnologia atualmente empregada nos motores de combustão (LOSSAU, 2015).

Destarte observam-se estudos crescente e constante de toda sorte envolvendo fontes renováveis de energia destacaram-se mundialmente, das quais se podem citar as energias solar, eólica, hidroelétrica, geotérmica, das marés e aquelas derivadas da biomassa, incluindo o biogás e os biocombustíveis líquidos, dentre outros (RAMOS, 2017). Mais do que uma alternativa ambientalmente correta para países em desenvolvimento como o Brasil, a adoção de combustíveis derivados de óleos e gorduras em matrizes energéticas nacionais proporciona um considerável nicho de desenvolvimento socioeconômico para a região, uma vez que além de fornecer um novo estímulo às cadeias produtivas de oleaginosas, com a subsequente geração de milhões de empregos diretos e indiretos, proporciona uma redução gradual dos níveis de importação de derivados de petróleo, favorecendo assim o equilíbrio de balanças comerciais normalmente deficitárias (RAMOS, 2017).

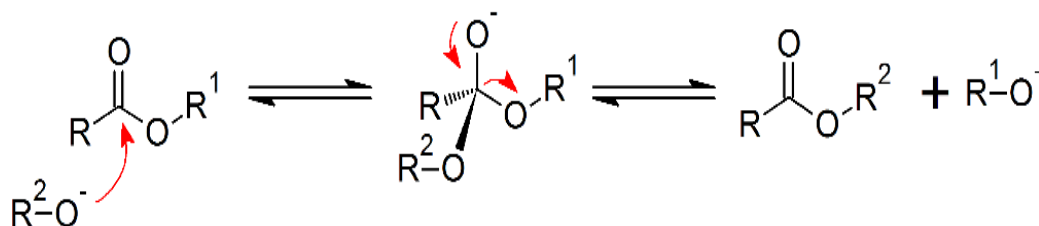
De acordo com a legislação vigente, o biodiesel pode ser classificado como qualquer combustível alternativo, de natureza renovável, que possa oferecer vantagens socioambientais ao ser empregado na substituição total ou parcial do diesel de petróleo em motores de ignição por compressão interna (motores do ciclo Diesel). No entanto, o único tipo de biodiesel já regulamentado no território brasileiro corresponde aos ésteres alquílicos derivados de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal (KNOTHE, 2006).

Embora seja possível usar diferentes sistemas catalíticos na produção de biodiesel (CORDEIRO et al., 2011), a principal rota sintética comercial envolve a catálise alcalina homogênea empregando hidróxidos ou alcoóxidos metálicos como catalisadores na transesterificação de metanol com glicerídeos (vegetal ou animal), em função dos altos rendimentos obtidos e do menor custo operacional.

Apesar de catalisadores homogêneos básicos (NaOH e KOH) apresentarem melhores teores de conversão, muitas pesquisas estão sendo focadas na busca por catalisadores heterogêneos, em função de reconhecidas vantagens: não são corrosivos; são mais facilmente recuperáveis, favorecendo o reuso, reduzindo custos, resíduos e descartes; evitando reações paralelas, etc. Na catálise heterogênea, o catalisador é formado por uma fase ativa e por um suporte, geralmente inerte. Nesse contexto, a alumina por possuir área superficial elevada é bastante utilizada como suporte de catalisadores (GAMA, 2015; CORDEIRO et al., 2011).

Na reação de transesterificação há o ataque nucleofílico ao carbono da carbonila pelo oxigênio do álcool, com conseqüente formação do glicerol e dos ésteres. Como a reação é reversível, o excesso de álcool é condição para o deslocamento do equilíbrio químico e aumento do rendimento. Na catálise alcalina o ataque nucleofílico é favorecido pela formação dos alcoóxidos (Figura 1), enquanto que na catálise homogênea ácida a etapa inicial é a ativação da carbonila, tornando-a suscetível ao processo de alcoólise pelo ataque nucleofílico (CORDEIRO et al. 2011).

Figura 1. Esquema simplificado da reação de transesterificação por catálise alcalina. R = cadeia alquílica ácidos graxos; R¹ = glicerol; R² = álcool substituinte.



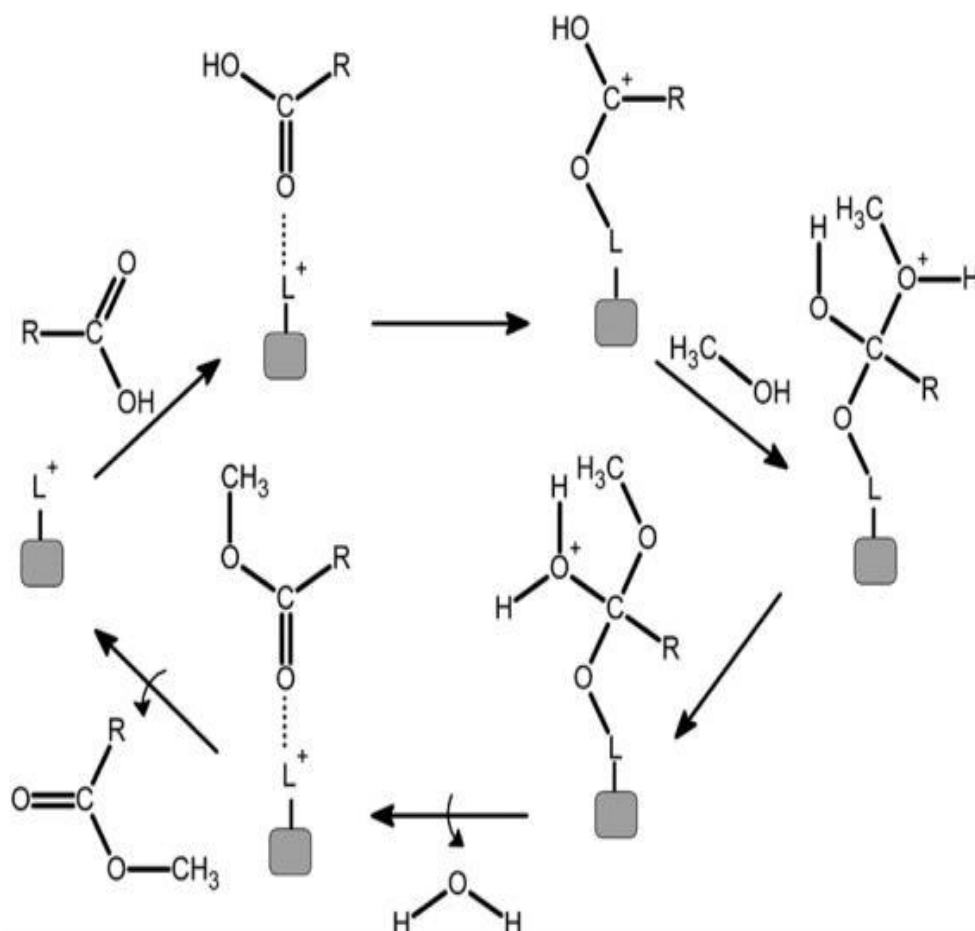
Fonte: Cordeiro *et al.* 2011

Ainda que a reação de transesterificação conduzida por catálise homogênea permita elevados rendimentos, são vários os seus inconvenientes: requer alta razão molar álcool/óleo; não permite o reaproveitamento do catalisador; necessidade de insumos com baixa acidez e de teor de água; glicerol de baixa qualidade e tratamento de efluente. Por este motivo, sólidos

que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais testados como potenciais catalisadores heterogêneos para a produção do biodiesel. Para uma melhor racionalização da ação destes catalisadores, é apresentado a seguir o mecanismo geralmente associado à ação de ácidos de Lewis em reações de esterificação (figura 2) e de bases de Lewis em reações de transesterificação (figura 3).

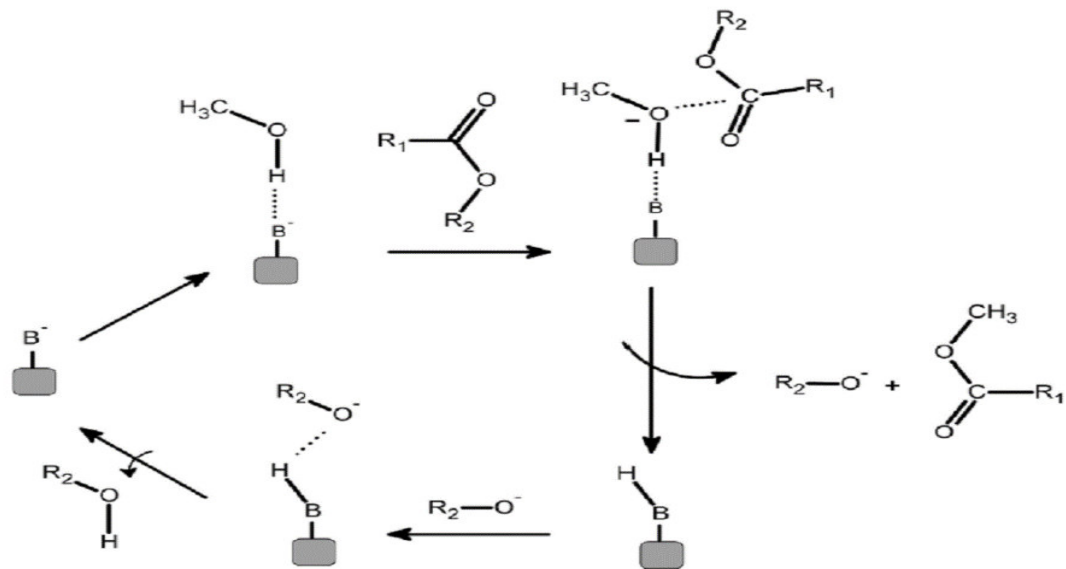
Fica evidente, portanto, que nas catálises ácida e alcalina, independente do mecanismo ser homogêneo ou heterogêneo, o ataque nucleofílico acontece, respectivamente, pelo favorecimento das cargas positivas na carbonila dos glicerídeos e negativas no oxigênio do álcool.

Figura 2. Esquema simplificado do processo de transesterificação por catálise heterogênea com sítios ácidos.



Fonte: Cordeiro *et al.* 2011

Figura 3. Esquema simplificado do processo de transesterificação por catálise heterogênea com sítios alcalinos.



Fonte: Cordeiro *et al.* 2011

1.1. Catálise Homogênea

Na catálise homogênea, o catalisador e reagentes encontram-se em uma mesma fase. Catalisadores típicos desta classe são compostos ácidos ou básicos de baixo peso molecular e complexos de metais de transição utilizados em solução. Apesar da menor fração em volume do mercado, esta classe é utilizada intensamente na produção de compostos de maior valor agregado em vários setores da química fina, com destaque ao de fragrâncias e aromas, agroquímico e farmacêutico (GUSMÃO, 2017).

Na catalise homogênea o catalisador não pode ser recuperado. No caso de catálise ácida, o catalisador mais utilizado é o ácido sulfúrico, que tem como vantagem a conversão de ácidos graxos livres (esterificação), todavia, possui baixo rendimento, elevado tempo de reação, além de ser altamente corrosivo. Dentre os catalisadores alcalinos os mais utilizados estão os hidróxidos (sódio e potássio) com ótimo custo/benefício, demonstram elevada atividade catalítica e não são corrosivos frente aos catalisadores ácidos (PINTO, 2005).

Para minimizar os problemas associados ao uso de catalisadores homogêneos, são realizados estudos que podem diminuir os custos de purificação, principalmente pela

eliminação de processos secundários e a ausência de reações paralelas, como as de saponificação (ALMERINDO et al., 2007). Existe um grande número de catalisadores heterogêneos descritos na literatura e utilizados para a produção de biodiesel. Tais catalisadores usam, essencialmente, sólidos com características básicas ou ácidas, com destaque para Na/NaOH/ γ -Al₂O₃, alumina impregnada com KNO₃, sílicas modificadas, ZrO₂, ZnO, SnO₂/SO₄, além de complexos metálicos do tipo M(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂, preparados, em geral, a partir da impregnação do catalisador em suportes sólidos específicos (BAIL, et al., 2007).

1.2. Catálise Heterogênea

Existe uma constante busca por catalisadores que permitam a realização de reações com aspectos mais brandos como a utilização de uma taxa menor de temperatura, além de sua recuperação e reutilização. No processo integrado, o uso de um catalisador heterogêneo é particularmente interessante uma vez que a etapa intermediária de neutralização do catalisador ácido ou básico, em processos homogêneos, eleva o volume de resíduo neste tipo de processo.

Neste caso, o catalisador sólido pode simplificar significativamente essa etapa por ser removido por filtração, além sua reciclagem sem necessidade de neutralização dando prosseguimento a uma nova reação de transesterificação. Desta forma, o processo de catálise heterogênea apresenta-se como um método mais vantajoso (ARMOR, 1997; CANAKCI, 1999). O desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos seus sítios catalíticos, os quais podem ser ácidos ou alcalinos (KLEIN, 1993).

Em processos de maior escala, esse tipo de catalisador apresenta vantagens como fácil separação do produto, possibilidade de reuso do catalisador, redução da corrosão de equipamentos e da geração de efluentes. Na catálise heterogênea, quanto maior a área superficial do catalisador, maior o número de sítios ativos. Os catalisadores podem ser porosos, peneiras moleculares, monolíticos, suportados ou não-suportados e sua aplicação é empregada em diversos processos industriais, sendo alguns deles nas indústrias farmacêuticas, biotecnológicas e petroquímicas, na produção de biodiesel, amoníaco, ácido nítrico e polímeros (SILVA et al. 2018)

À margem de todas estas alternativas, o emprego de catalisadores sólidos com intuito de aprimoramento do processo de produção de biodiesel é considerado como alternativa mais promissora e por isso, é a mais amplamente estudada (HELWANI et al, 2009; ZHANG et al,

2010). Os diversos estudos têm demonstrado que catalisadores heterogêneos apresentam melhor desempenho que catalisadores homogêneos para produção de biodiesel. Como vantagens, conforme exposto na Tabela 1, pode-se destacar que de forma geral, estes catalisadores quando comparados a catalisadores homogêneos, são mais facilmente separados ao término das reações o que proporciona a obtenção de produtos de elevado grau de pureza. Adicionalmente, existe a possibilidade de regeneração e reuso destes sólidos para catálise de novas reações, o que representa importante impacto nos custos de produção.

Tabela 1. Classificação de Catalisadores (HELWANI et al, 2009; ZHANG et al, 2010).

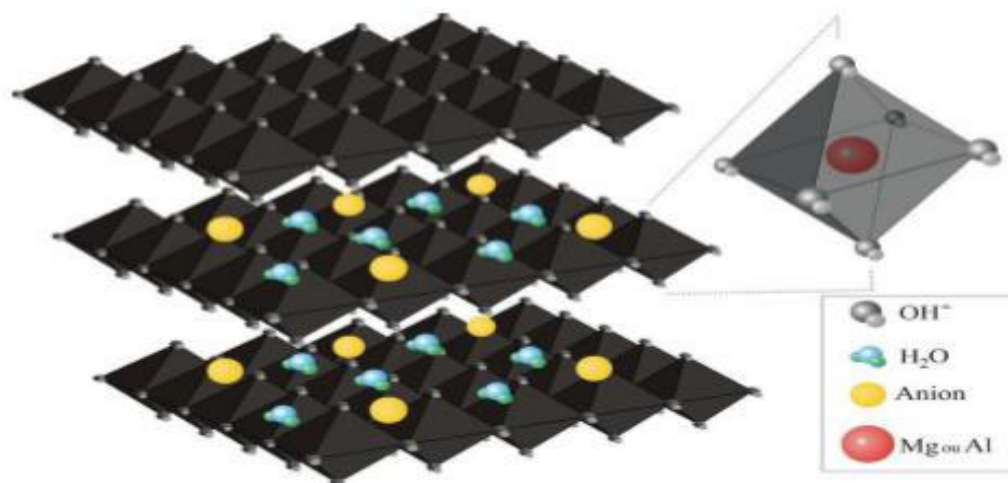
Tipo de Catalisador	Vantagens	Desvantagens
<i>Catalisadores homogêneos básicos</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Velocidades de reação altas – 4000 vezes maiores que as reações de transesterificação catalisadas por bases; • Reação pode ocorrer em condições reacionais mais brandas com menor consumo energético • Catalisadores como NaOH e KOH são relativamente baratos e podem ser facilmente encontrados 	<ul style="list-style-type: none"> • Muito sensíveis à presença de ácidos graxos livres, de forma que óleos e gorduras devem apresentar acidez máxima de 2%; • Promovem a formação de sabões pela reação com estes ácidos graxos livres; • A formação de grandes quantidades de sabões diminuem o rendimento da reação causando problemas na etapa de purificação, gerando grandes quantidades de água residual;
<i>Catalisadores heterogêneos básicos</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Proporcionam velocidades de reação relativamente maiores que catalisadores ácidos; • Reação pode ocorrer em condições reacionais mais brandas com menor consumo energético • O catalisador pode ser facilmente separado da mistura reacional ao término da reação; • Grande possibilidade de reuso e regeneração do catalisador; 	<ul style="list-style-type: none"> • Possibilidade de envenenamento do catalisador quando exposto ao ar; • Apresenta sensibilidade à presença de ácidos graxos livres devido à sua basicidade; • A lixiviação de sítios ativos do catalisador podem resultar na contaminação do produto;

<p style="text-align: center;"><i>Catalisadores homogêneos ácidos</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Sua ação independente do teor de ácidos graxos livres presentes no meio reacional; • Preferencialmente utilizado para catálise de óleos residuais ácidos; • As reações de esterificação e transesterificação podem ocorrer simultaneamente; • Reação pode ocorrer em condições reacionais mais brandas com menor consumo energético; 	<ul style="list-style-type: none"> • Velocidades de reação muito lentas; • Catalisadores tipicamente corrosivos; • Há grande dificuldade de separação do catalisador ao término da reação;
<p style="text-align: center;"><i>Catalisadores heterogêneos ácidos</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Sua ação independente do teor de ácidos graxos livres presentes no meio reacional; • Preferencialmente utilizado para catálise de óleos residuais ácidos; • As reações de esterificação e transesterificação podem ocorrer simultaneamente; • O catalisador pode ser facilmente separado ao término da reação; • Grande possibilidade de reuso e regeneração do catalisador; • Apresentam menor grau de corrosão que catalisadores homogêneos ácidos; 	<ul style="list-style-type: none"> • Os processos de síntese geralmente apresentam elevados custos; • Geralmente exigem o emprego de elevadas temperaturas e razões molares álcool:óleo, bem como longos tempos de reação; • A lixiviação de sítios ativos do catalisador podem resultar na contaminação do produto;
<p style="text-align: center;"><i>Catalisadores enzimáticos</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • As reações de transesterificação podem ser conduzidas a temperaturas tão baixas quanto às praticadas nas reações via catálise homogênea em meio alcalino; • O catalisador pode ser facilmente removido ao término da reação; 	<ul style="list-style-type: none"> • Velocidades de reação muito lentas; • Elevados custos; • Metanol pode desativar as enzimas;

1.3. Hidróxido duplo lamelares (HDL's)

Os HDL's possuem a base estrutural da hidrotalcita, mineral cuja fórmula geral é $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Figura 4), podendo ser dopado por íons divalentes e trivalentes de modo a permitir um certo controle da basicidade e da acidez de seus sítios ativos (WANG et al., 2012). De fórmula genérica $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}\text{A}^{m-}_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, os HDL's são classificados como argilas aniônicas naturais, que contêm ânions e moléculas neutras (a exemplo da água) intercalados entre lamelas de hidróxidos duplos de íons de metais, notadamente nos estados de oxidação 2^+ e 3^+ (AMBROGI, 2012). Normalmente as hidrotalcitas são produzidas por coprecipitação de soluções salinas dos metais constantes em sua composição. Os ânions servem como pilares para separar as camadas de hidróxidos.

Uma das características das hidrotalcitas é reunir em sua superfície elementos de caráter ácido e básico de Lewis, que podem atuar de forma combinada tanto na ativação da carbonila como na ativação do álcool empregado, um interessante sistema com potencial catalítico. Ademais, em termos de constituição, os HDL's são formados por elementos abundantes, atóxicos e podem ser obtidos por procedimentos de baixo custo.



Fonte: (GUEBARA, 2016)

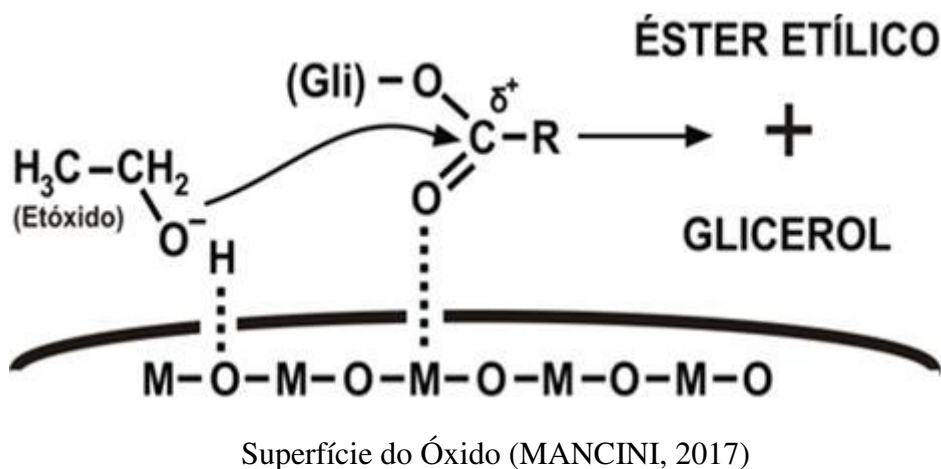
Além de sítios ácidos (M^{n+}) e básicos (O^{2-} , OH^-), outra característica destes materiais é que podem apresentar-se como cristais pequenos, com alta área superficial e alta estabilidade térmica (BIRJEGA, 2005).

O exemplo das hidrotalcitas, os HDL's, de modo geral, não são empregados diretamente como catalisadores, em virtude dos seus sítios catalíticos não estarem facilmente acessíveis, mas como precursores de óxidos mistos estruturados (BENEDICTTO et al, 2018).

A calcinação elimina a água interlamelar, a qual representaria inconvenientes no processo de transesterificação, e decompõe a estrutura do HDL's em óxidos mistos ativos, porosos, nanométricos, de grande área superficial e com elevada resistência térmica. Estes óxidos apresentam grupos básicos que estão associados a presença de hidroxilas, bem como sítios ácido-base de Lewis, referente aos pares $O^{2-} - M^{n+}$ (Figura 5), funcionais, portanto, para a ativação da carbonila dos glicerídeos e na formação de alcóxidos envolvidos nas reações de transesterificação (MENEGETTI, 2013; CHAGAS et al.,2012; XIE et al, 2006b).

Com a calcinação dos HDLs ocorre desidratação, descarbonatação e desidroxilação, formando óxidos porosos em escala nanométrica de elevada área superficial catalítica, resistentes a altas temperaturas (CHAGAS et al.,2012) e reúnem em suas superfícies sítios de caráter ácidos e básicos de Lewis, fundamentais na ativação da carbonila dos glicerídeos e da hidroxila dos álcoois empregados (Figura 5).

Figura 5. Representação esquemática da superfície dos óxidos com a presença de sítios catalíticos de Lewis interagindo com triacilglicerídeo e etanol



A busca por novas composições destes catalisadores envolve a substituição total ou parcial dos metais mais comuns das hidrotalcitas (Mg e Al) por outros de valências equivalentes. Cátions metálicos, tais como os divalentes: Mg, Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Ca e Mn; e os cátions trivalentes: Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Sc e Ga, têm sido muito utilizados na tentativa de alterar as propriedades do material, em busca de melhorar seu desempenho catalítico. A substituição depende do tamanho, da carga e da geometria, tanto do íon de metal a ser substituído como do anion a ser intercalado. Como critério de substituição, tem sido proposto que os cátions devem apresentar coordenação octaédrica com uma faixa de raio iônico entre 0,50 e 0,74 Å, sendo o cátion Mg^{2+} com raio iônico igual a 0,72 Å utilizado como referência (REIS, 2009; CREPALPI e VALIM, 1998; ROY et al., 1992).

1.4. Agente estruturante da forma

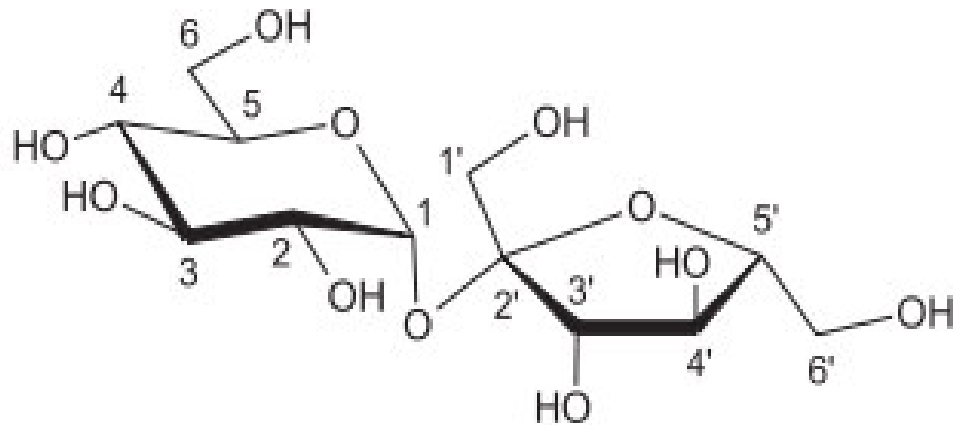
Diversos fatores atuam durante a síntese de compostos cristalinos. A fase obtida é claramente dependente das condições do meio (pH, natureza e concentração dos precursores, temperatura, força iônica, tempo e outros) bem como das interações com o solvente ou com outras espécies presentes no meio, a exemplo de surfactantes. Agentes estruturantes da forma ou agentes direcionadores da estrutura são como lhes indica o nome, substâncias que contribuem para a definição estrutural de outras substâncias. Geralmente influem nos processos de nucleação, polimerização, e outros, servindo de molde ou limitando o número de unidades cristalizadas, contribuindo com o balanceamento de cargas, força iônica, solubilidade, superfícies, interfaces ou parâmetros estéricos para a formação do produto desejado. Em termos de estrutura, podem ser classificados como: catiônicos/aniônicos (sais, hidróxidos, tensoativos e outros) ou neutros/não iônicos (eter, álcool, açúcares e outros) (OKURA et al. 2018).

Neste trabalho investigou-se a sacarose como possível agente estruturante na síntese de HDL's. Quimicamente os açúcares são enquadrados na classe dos carboidratos ou hidratos de carbono, com fórmula molecular $(CH_2O)_n$, conforme sua figura 6. Eles são encontrados na forma de monossacarídeos, dissacarídeos ou polissacarídeos (ALBUQUERQUE, 2011).

Assim como os álcoois, a partir da sacarose podem-se obter ésteres, éteres, uretanas, além da possibilidade dos grupos hidroxilas serem substituídos por hidrogênio, haletos, tióis, tiocianatos, tioacetatos, azidas e outros grupos monovalentes (PARKER, 1981), implicando

em modificações nas suas propriedades químicas, e podendo resultar em compostos de interesse tecnológico.

Figura 6.Formula Estrutural da Sacarose



Fonte: Boscolo, 2003

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Sintetizar hidrotalcitas (HT) com diferentes composições de íons Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} e Zn^{2+} com 10%, 50% e 100%, caracterizá-las e empregar-los como catalisadores para a produção de biodiesel etílico e Metílico.

2.2. Específicos

- ✓ Sintetizar as hidrotalcitas com diferentes composições por co-precipitação, de modo a regular seus os sítios catalíticos;
- ✓ Preparação dos óxidos catalíticos mistos provenientes de hidrotalcitas e suas variações com metais (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} e Zn^{2+}).
- ✓ Caracterizar os materiais preparados quanto a sua composição (TG, DRX, MEV, EDX, FTIR, BET);
- ✓ Realizar a catálise heterogênea assistida em batelada;
- ✓ Produzir e caracterizar biodiesel;
- ✓ Investigação das atividades catalíticas (rendimentos) dos óxidos produzidos por cromatografia gasosa.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Materiais

Todos os íons empregados nas sínteses das hidrotalcitas (Mg, Al, Ca, Cu, Zn, Fe) e HDL's foram na forma de nitratos e provenientes da empresa Isofar (RJ, BRA). Carbonato de Sódio (Na_2CO_3), hidróxido de sódio (NaOH), ácido nítrico (HNO_3) e a sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) empregados também foram da marca Isofar P.A. Acetona e álcool metílico foram da marca Synth P.A e o álcool etílico foi adquirido da Quimex. O óleo empregado nas reações de transesterificação foi do tipo padrão alimentício (SOYA), adquirido no comércio local, e a água empregada no preparo das soluções e lavagem dos produtos foi do tipo deionizada.

3.2. Síntese, caracterização dos matérias e produção de biodiesel

3.2.1. Síntese dos materiais tipo hidrotalcitas (HT)

As hidrotalcitas (HT) e os HDL's foram preparados por co-precipitação e na razão molar $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ de 3:1. Para as hidrotalcitas (HT), à 300 mL de solução contendo os íons Mg^{2+} (0,45 mols) e Al^{3+} (0,15 mols), sob vigorosa agitação e a temperatura de 65°C , foram adicionados 50 mL de uma solução de carbonato de sódio ($0,3 \text{ mol.L}^{-1}$) com pH previamente ajustado (NaOH, $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$) para valores entre 8-10. Os precipitados foram filtrados, lavados e secos em estufa por 12 h a uma temperatura de 105°C (MANCINI, 2017).

O mesmo procedimento descrito acima foi realizado também na presença da sacarose, com a concentração fixa na percentagem de massa (2%) em relação a massa do Mg^{2+} . O sólido obtido foi denominado de HT-Sac.

Os HDL's contendo Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} , nas proporções 10%, 50% e 100% em massa dos respectivos substituinte (M^{2+} em relação ao Mg^{2+} e Fe^{3+} em relação ao Al^{3+}) foram obtidos por procedimento semelhante, na ausência e presença da sacarose. Os sólidos obtidos foram representados por HT_Sac_M x% e HT-M x% (M = Ca, Cu, Zn e Fe, x = 10%, 50% e 100%).

3.2.2. Produção dos óxidos metálicos mistos

Todos os materiais obtidos foram calcinados em muflas com atmosfera de oxigênio, a 450°C e por 4 h, para a obtenção dos respectivos os óxidos mistos. Após a calcinação, os óxidos foram macerados em almofariz e tamisados em peneiras com malhas de 150 mesh.

Os sólidos obtidos foram especificados por OX/HT-M x% (M = Ca, Cu, Zn e Fe, x = 10%, 50% e 100%).

3.3. Caracterização dos materiais sintetizados

3.3.1. Determinação de metais por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICPE)

As amostras foram submetidas à digestão ácida. Notadamente, à 0,5 g de cada amostra foram acrescentados 10 ml de ácido nítrico e 10 ml de água. Deixou-se aquecer o sistema por 30 min, em condição de refluxo, e a uma temperatura de 90 °C. Em seguida, 1 ml de cada solução foi transferido para um balão de 100 ml e completado o volume com água deionizada (AOAC, 1995).

O equipamento utilizado neste trabalho foi o modelo ICPE-9820 SHIMADZU, que permite a observação do plasma no modo de configuração axial e radial, proporcionando o modo de observação mais sensível para cada elemento. Na Tabela 2 estão descritas as condições instrumentais empregadas.

Tabela 2. Condições operacionais utilizadas nas determinações dos metais por ICPE.

Parâmetro	Valor
Potencia RF	1200 W
Fluxo de Argônio do Plasma	10,0 L.min ⁻¹
Fluxo de Argônio do Plasma	0,60 L.min ⁻¹
Fluxo de argônio de Nebulização	0,70 L.min ⁻¹

3.3.2. Análise por Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF)

Como meio de certificar as análises de composição para a HT, ensaios adicionais foram realizados por espectrofotometria de fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF). O equipamento empregado foi da Bruker, modelo S8 Tiger, utilizando fonte de radiação de Ródio (Rh), operando com potência geradora de 30 kV, 33 mA de corrente elétrica no tubo, colimador com 0,23 graus, cristal XS-55, detector selado, LLD 1,0 ppm e diâmetro de máscara com 34 mm. Amostra de HT foi fundida a 1050 °C, na presença de mistura de tetraborato de lítio (66,17%) e metaborato de lítio (33,33%) e nas proporções: 8:1 (fundente/ amostra) e brometo de lítio (0,5%), como agente desmoldante. Tais sólidos foram fundidos em um equipamento de fusão da marca Katanax e modelo K1 Prime fluxer, utilizando moldes e cadinhos de Pt/Ro. (Apêndice 1)

3.3.3 Difração de Raios-X (XRD)

A cristalinidade dos materiais sintetizados foi determinada por difração de Raios X (DRX) em um Difratorômetro Rigaku®, Miniflex 300. As amostras foram submetidas à radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) em um intervalo angular de 5 a 70° com variação de 2θ por minuto em temperatura ambiente. Os valores das reflexões correspondentes aos índices de Miller (d_{hkl}) d_{003} e d_{110} foram utilizados para calcular os parâmetros de rede estrutural da hidrotalcita: a e c , em que a corresponde a média da distância dos cátions presentes dentro das camadas da estrutura dos compostos ($a = 2 \cdot d_{110}$), e c é a distância intercamadas ($c = 3 \cdot d_{003}$) (HÁJEK,20015; MANRÍQUEZ et al., 2015).

O tamanho de cristalito foi estimado a partir da equação Scherrer (Eq. 1), em que D é o tamanho médio do cristalito (nm); K é o fator de forma (0,9); λ é o comprimento de onda de radiação $\text{CuK}\alpha$ (0,154056 nm); β é a largura à meia altura (rad) e θ é o ângulo de difração (HÁJEK ,2015).

$$D_{hkl} = (K\lambda)/(\beta\cos\theta) \quad (\text{Eq. 1})$$

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X (EDX)

As características morfológicas dos materiais (forma, tamanho e homogeneidade superficial) foram verificadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM), através de micrografias geradas a partir de constates topográficos. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico da Phenom, modelo Pro-X, acoplado ao sistema EDS. As amostras foram pulverizadas sobre uma fita adesiva de carbono, a qual revestia os “stubs” de alumínio, e em seguida, submetidas ao jateamento com nitrogênio. (Apêndice 2,3 e 4)

3.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

O Equipamento empregado foi da PerkinElmer[®], modelo TGA 4000. Massas de, aproximadamente, 10 mg dos materiais foram utilizadas nas análises, em placas de cerâmica, com isoterma de 1 min a 363 K e rampa de aquecimento de 373 a 723 K com taxa de aquecimento a 288 K min⁻¹, em atmosfera dinâmica de nitrogênio (20 mL min⁻¹).

3.3.6. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho (IV) foram obtidos na faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹ em um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21, com transformada de Fourier, na resolução de 4 cm⁻¹ empregando-se uma pastilha de KBr. As pastilhas foram confeccionadas usando uma prensa, diluindo as amostras amarelo sólidas em KBr, na proporção de 1:100.

3.3.7. Área Superficial Específica Método BET - (Brunauer, Emmet e Teller)

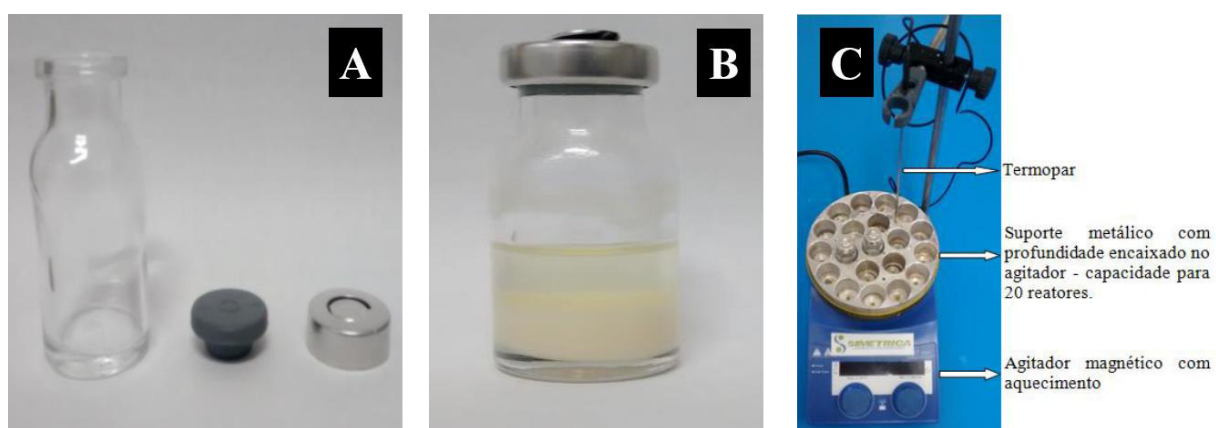
A medida da área superficial específica foi determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K (imerso em nitrogênio líquido) por um analisador de área superficial modelo Gemini VII 2390 - Micromeritics[®], que consiste na medida da área superficial pela

dosagem de diferentes pressões de gás sob a amostra, no qual o gás adsorve sobre a superfície da amostra, causando uma diminuição na pressão total, no qual o método BET (Brunauer, Emmet e Teller) é utilizado para determinar a área superficial total. Amostras de aproximadamente 500 mg foram aquecidas a 363K por 1 hora antes da análise em atmosfera de nitrogênio para retirar qualquer vestígio de umidade que pudesse interferir nos resultados.

3.3.8. Transesterificação do óleo

A reação de transesterificação do óleo foi realizada a 120 °C em sistemas fechados (com pressão autogerada) e agitação constante a 450 rpm, em reatores de 15 mL (figura 7) com agitação constante por 12 h, com relação molar óleo de soja comercial com álcool etílico anidro e metílico de 1:20 e 20% de catalisador em relação ao óleo (m/m). O biodiesel produzido foi rota-evaporado e centrifugado por 10 minutos a 10.000 rpm, separando-o do catalisador. O catalisador utilizado foi o óxido misto obtido da calcinação do HTs dopado com nitrato cálcio, cobre, zinco, ferro. Antes da coleta para quantificação.

Figura 7. Frascos de vidro com tampa de borracha e lacre de alumínio utilizado como reator e agitador magnético com aquecimento utilizado para as reações de transesterificação. (A) Frasco de vidro, lacre de borracha e tampa de alumínio, (B) Frasco lacrado com os reagentes, o catalisador e a barra de agitação magnética, (C) Agitador magnético com suporte metálico adaptado onde foram conduzidas as reações.



Fonte: COELHO, 2016

3.3.9. Caracterização do biodiesel produzido

A quantificação dos ésteres ocorreu por GC-FID (PerkinElmer[®], Clarus 680), 1 µL de cada amostra diluído (metodologia da EN14103), (PREN 2001) e injetado em cromatógrafo em coluna capilar Agilent J&W Biodiesel EN14103. A temperatura do forno foi de 333 a 473 K com taxa de aquecimento 283 Kmin⁻¹ e com posterior aumento para 513 K com taxa de aquecimento de 278 Kmin⁻¹. As temperaturas do injetor e do detector foram de 523 K, com gás de arraste nitrogênio (1,0 mL.min⁻¹) e split de 1:30. A quantificação dos ésteres foi baseada em curvas de calibração utilizando os ésteres linoleato de etila, linolenato de etila, oleato de etila, palmitato de etila e estearato de etila, cujo cada éster foi identificado de acordo com os específicos tempos de retenção, assim obtiveram-se um cromatograma de referência para localização de cada pico. O padrão interno utilizado foi o heptadecanoato de metila.

O rendimento (R) das reações de síntese foi definido como a massa total de ésteres obtidos (Mt) em relação à massa teórica esperada (Me) na qual foi determinado a partir da Equação 2 (a), (b) e (c), proposto por URIOSTE et al., (2008):

$$\mathbf{Me = (Mo \cdot MMe) / MMA} \quad (\text{Eq. 2a})$$

$$\mathbf{Mo = Ca \cdot Mi} \quad (\text{Eq. 2b})$$

$$\mathbf{R = (Mt / Me) \cdot 100} \quad (\text{Eq. 2c})$$

Onde:

MMe: massa molar do éster;

MMA: massa molar do ácido graxo;

Ca: concentração de ácido graxo;

Mi: massa inicial de óleo utilizado.

3.3.10. Reuso do Catalisador.

Foi efetuado estudo de reuso para os melhores catalisadores e ao final de cada ciclo de reação os sólidos foram separados da micela reacional por centrifugação a 6000 rpm durante 10 minutos, lavados com acetona, secos e recalcinados a 450 °C para então serem reutilizados nas mesmas condições reacionais. (MANCINI, 2017)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação da composição

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados das análises para os metais (ICPE) nas amostras preparadas na ausência de sacarose, bem como as respectivas razões molares Mg/Al.

A hidrotalcita (HT), em cuja síntese foi estabelecida a razão nominal Mg/Al igual a 3, apresentou um valor experimental de 2,9. Embora a metodologia pareça ser relativamente simples, experimentalmente requer cuidados e atenção. As precipitações simultâneas dos cátions di e trivalentes exige, por exemplo, controle de pH (velocidade de adição da base), da agitação e do tempo. O valor obtido, portanto, é indicativo de que as condições estabelecidas e as operações realizadas foram adequadas. Esta mesma razão foi observada para o respectivo óxido misto, após a calcinação da HT.

A partir das razões molares experimentais é possível o cálculo do parâmetro x , o qual se relaciona com as atomicidades dos cátions na estrutura da HT ($[Mg_{(1-x)}Al_x(OH)_2]^{x+}A^{m-}_{x/m}.nH_2O$). Considerando que a razão Mg/Al ou $(x-1)/x = 2,9$, o valor obtido para x foi de, aproximadamente, 0,25, indicando a formulação: $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3.nH_2O$, a qual é compatível com a de outras hidrotalcitas relatadas na literatura (CANTRELL et al., 2005; MANRÍQUEZ et al., 2015).

Tabela 3. Teores de metais (mmol L⁻¹) e razão molar Mg/Al para os materiais preparados na ausência e presença de sacarose.

Amostras	Mg (mmol/ L)	Al (mmol/ L)	Ca (mmol/ L)	Fe (mmol/ L)	Cu (mmol/ L)	Zn (mmol/ L)	Razão Molar Mg/Al		Exp.
							Sem Substit uição	Com Substit uição	
HT	0,489	0,169	0,002	0,0002	ND	ND	3,0	-	2,9
HT-Ca 10%	0,424	0,167	0,015	0,0002	ND	ND	2,5	2,6	2,5
HT-Cu 10%	0,289	0,120	0,006	0,0002	0,035	ND	2,4	2,7	2,4
HT-Fe 10%	0,411	0,129	0,005	0,0159	ND	ND	3,2	3,3	3,2
HT-Zn 10%	0,357	0,153	0,002	0,0002	ND	0,042	2,3	2,6	2,3
Ox/HT	0,732	0,253	0,002	0,0006	ND	ND	2,9	-	2,9
Ox/HT-Ca 10%	0,761	0,301	0,0227	0,0004	ND	ND	2,5	2,6	2,5
Ox/HT-Cu 10%	0,625	0,184	0,001	0,0001	0,078	ND	3,4	3,8	3,4
Ox/HT-Fe 10%	0,716	0,217	0,003	0,0278	ND	0,0001	3,3	3,4	3,3
Ox/HT-Zn10%	0,428	0,162	0,002	0,0005	ND	0,048	2,6	2,9	2,6
HT-Sac	4,774	1,586	0,004	0,001	ND	ND	3,0	-	3,0
Ox/HT_Sac	11,193	3,781	0,006	0,002	ND	ND	3,0	-	3,0
HT_Sac_Zn 10%	3,292	1,286	0,003	0,001	ND	0,304	2,6	2,8	2,6
HT_Sac_Cu 10%	4,444	1,62	0,006	0,001	0,312	0,001	2,7	2,9	2,7
HT_Sac_Ca 10%	4,486	2,228	0,036	0,005	ND	ND	2,0	2,0	2,0
HT_Sac_Fe 10%	4,321	1,312	0,004	0,146	ND	ND	3,3	3,4	3,3
Ox/HT_Sac_Fe 10%	13,251	4,151	0,002	0,401	ND	0,001	3,2	3,3	3,2
Ox/HT_Sac_Zn 10%	6,584	2,498	0,004	0,001	0,001	0,54	2,6	2,9	2,6
Ox/HT_Sac_Ca 10%	10,123	5,115	0,072	0,001	0,001	ND	2,0	2,0	2,0
Ox/HT_Sac_Cu 10%	2,383	1,09	0,001	0,002	0,212	0,002	2,2	2,4	2,2
HT_Fe 50%	7,901	2,061	0,011	1,97	ND	ND	3,8	4,8	3,8
HT_Zn 50%	3,107	1,623	0,009	0,006	ND	1,329	1,9	2,7	1,9
HT_Ca 50%	3,222	1,89	0,769	0,003	ND	ND	1,7	2,1	1,7
HT_Cu 50%	7,119	4,225	0,008	0,004	5,634	4,007	1,7	3,0	1,7
HT_Sac_Ca 50%	1,16	0,723	0,454	0,001	ND	ND	1,6	2,2	1,6
HT_Sac_Zn 50%	3,095	2,016	0,005	0,003	ND	1,413	1,5	2,2	1,5
HT_Sac_Cu 50%	0,572	0,615	0,008	0,001	0,697	0,006	0,9	2,1	0,9
HT_Sac_Fe 50%	2,77	0,697	0,016	0,62	0,001	0,003	4,0	4,9	4,0
Ox/HT Zn 50%	0,667	0,06	0,002	ND	ND	0,425	11,1	18,2	11,1
Ox/HT Fe 50%	3,683	0,867	0,006	0,77	ND	ND	4,2	5,1	4,2
Ox/HT Ca 50%	8,025	4,855	1,864	0,005	ND	ND	1,7	2,0	1,7
Ox/HT Cu 50%	2,28	1,36	0,006	0,001	1,841	0,013	1,7	3,0	1,7
Ox/HT_Sac_Ca 50%	1,802	1,119	0,721	0,005	0,005	0,014	1,6	2,3	1,6
Ox/HT_Sac_Cu 50%	3,086	3,325	0,05	0,023	4,155	0,039	0,9	2,2	0,9

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ox/HT_Sac_Zn 50%	0,819	0,523	0,001	0,003	0,003	0,554	1,6	2,6	1,6
Ox/HT_Sac_Fe 50%	5,967	1,564	0,035	1,316	0,013	0,004	3,8	4,7	3,8
HT Ca 100%	ND	2,698	4,392	0,003	ND	0,001	0,0	-	0,0
HT Cu 100%	ND	2,035	0,004	0,002	5,241	0,04	0,0	-	0,0
HT Zn 100%	ND	0,252	0,001	ND	ND	0,541	0,0	-	0,0
HT Fe 100%	4,486	0,005	0,012	1,75	ND	0	0,0	-	0,0
Ox/HT Ca 100%	ND	2,079	3,344	0,004	ND	0,002	0,0	-	0,0
Ox/HT Fe 100%	7,984	0,014	0,015	3,08	ND	0,007	0,0	-	0,0
Ox/HT Cu 100%	0,010	3,084	0,007	0,006	7,775	0,064	0,0	-	0,0
Ox/HT Zn 100%	0,012	0,956	0,001	0,007	ND	1,447	0,0	-	0,0
HT_Sac_Ca 100%	ND	2,068	0,726	0,002	0,001	0,001	0,0	-	0,0
HT_Sac_Cu 100%	ND	1,824	0,004	0,002	4,297	0,035	0,0	-	0,0
HT_Sac_Fe 100%	5,391	0,001	0,019	2,812	ND	ND	0,0	-	0,0
HT_Sac_Zn 100%	ND	0,198	0,002	0,001	ND	0,407	0,0	-	0,0
Ox/HT_Sac_Cu 100%	0,022	3,781	0,009	0,011	9,254	0,086	0,0	-	0,0
Ox/HT_Sac_Zn 100%	0,014	0,541	0,006	0,003	ND	0,938	0,0	-	0,0
Ox/HT_Sac_Fe 100%	2,169	0,007	0,008	1,135	ND	0,003	0,0	-	0,0
Ox/HT_Sac_Ca 100%	ND	3,892	1,308	0,019	0,011	0,013	0,0	-	0,0

Legenda: ND - Não detectado

(Fonte: Próprio Autor)

Para confirmação destes valores, foram realizadas medidas de fluorescência de raios-X para a HT. A composição mineralógica percentual está apresentada na Tabela 3. Considerando as massas atômicas relativas para o Mg e Al, respectivamente, 24,305 g e 26,982, é possível calcular a razão Mg/Al exatamente igual a 3,0.

Ambos, Mg e Al, podem ser substituídos da estrutura da hidrotalcita por outros cátions di e trivalentes, respectivamente. (CROSBY et al, 2014) A substituição poderá imprimir mudanças favoráveis no potencial catalítico do material, motivo pelo qual merece investigações. Para estes materiais, as razões molares Mg/Al nominais foram estabelecidas em conformidade com a Tabela 4. As massas dos substituintes empregadas nas sínteses permitiriam uma substituição na HT de até 0,02 mol no teor de Mg (amostras com Ca, Cu e Zn), e de 0,01 no teor de Al (amostra com Fe), o que causaria apenas uma pequena variação nas razões molares Mg/Al. De fato, as razões molares encontradas para todos os HDL's ficaram bem próximas do valor nominal estabelecido para estas espécies nas sínteses, não podendo ser conclusivo da substituição. Entretanto, estas análises indicaram a presença dos respectivos íons substituintes em todas as sínteses realizadas, bem como

nos óxidos respectivos. Para melhor investigar o modo como estão estruturados estes íons substituintes, se na estrutura da hidrotalcita, se apenas precipitado conjuntamente, análises de DRX foram realizadas, e serão consideradas posteriormente (item 4.2).

É possível escrever a formulação para os hidróxidos duplos lamelares preparados a partir da formulação genérica $[M^{2+}_{x-1} M^{3+}_x(OH^-)_2]^{x+} A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$, e considerando que todos os cátions foram incorporados na estrutura dos catalisadores. Assim, $M^{2+} = Mg^+$ cátion divalente e $M^{3+} = Al + Fe$, tem-se as seguintes possíveis fórmulas:

Tabela 4. Formulações para os HDL's preparados a partir da formula genérica $[M_{2+x-1} M_{3+x}(OH^-)_2]^{x+} A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$.

HT sem Sacarose 10%	HT Com Sacarose 10%
$[Mg_{6,0}Al_2(OH)_{16,0}]CO_3 \cdot nH_2O$	$[Mg_{6,0}Al_2(OH)_{16,0}]CO_3 \cdot nH_2O$
$[Ca_{0,17}Mg_{5,0}Al_2(OH)_{14,3}]CO_3 \cdot nH_2O$	$[Ca_{0,03}Mg_{4,0}Al_2(OH)_{12,1}]CO_3 \cdot nH_2O$
$[Cu_{0,58}Mg_{4,8}Al_2(OH)_{14,8}]CO_3 \cdot nH_2O$	$[Cu_{0,39}Mg_{5,6}Al_2(OH)_{16,0}]CO_3 \cdot nH_2O$
$[Fe_{0,24}Mg_{6,4}Al_2(OH)_{17,4}]CO_3 \cdot nH_2O$	$[Fe_{0,23}Mg_{6,8}Al_2(OH)_{18,1}]CO_3 \cdot nH_2O$
$[Zn_{0,35}Mg_{3,0}Al_2(OH)_{10,8}]CO_3 \cdot nH_2O$	$[Zn_{0,32}Mg_{3,6}Al_2(OH)_{11,7}]CO_3 \cdot nH_2O$
HT sem Sacarose 50%	HT Com Sacarose 50%
$[Ca_{0,81}Mg_{3,4}Al_2(OH)_{12,5}]CO_3 \cdot nH_2O$	$[Ca_{1,2}Mg_{3,1}Al_2(OH)_{12,9}]CO_3 \cdot nH_2O$
$[Cu_{2,6}Mg_{3,3}Al_2(OH)_{16,0}]CO_3 \cdot nH_2O$	$[Cu_{4,6}Mg_{0,36}Al_2(OH)_{12,5}]CO_3 \cdot nH_2O$
$[Fe_{1,9}Mg_{7,8}Al_2(OH)_{23,5}]CO_3 \cdot nH_2O$	$[Fe_{2,1}Mg_{7,6}Al_2(OH)_{23,5}]CO_3 \cdot nH_2O$
$[Zn_{1,6}Mg_{3,8}Al_2(OH)_{14,8}]CO_3 \cdot nH_2O$	$[Zn_{1,0}Mg_{3,4}Al_2(OH)_{12,9}]CO_3 \cdot nH_2O$
HT sem Sacarose 100%	HT Com Sacarose 100%
$[Ca_{2,1}Al_2(OH)_{10,8}]CO_3 \cdot nH_2O$	$[Ca_{0,51}Al_2(OH)_{5,4}]CO_3 \cdot nH_2O$
$[Cu_{3,2}Al_2(OH)_{14,3}]CO_3 \cdot nH_2O$	$[Cu_{3,4}Al_2(OH)_{13,8}]CO_3 \cdot nH_2O$
$[Fe_{1,4}Mg_{3,7}(OH)_{14,3}]CO_3 \cdot nH_2O$	$[Fe_{1,3}Mg_{2,5}(OH)_{11,8}]CO_3 \cdot nH_2O$
$[Zn_{3,0}Al_2(OH)_{12,9}]CO_3 \cdot nH_2O$	$[Zn_{2,7}Al_2(OH)_{12,1}]CO_3 \cdot nH_2O$

(Fonte: Próprio Autor)

A partir da formulação genérica $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x(\text{HO}^-)_2]^{x+} A^{m-}_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que se encontra na tabela 3, foi possível observar-se na formulação de $[\text{Mg}_{6,0}\text{Al}_2(\text{OH})_{16,0}]\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que não houve mudança de na formulação sem e com sacarose. No entanto na tabela 2 foi possível verificar-se que a massa calculada em mmol o valor foi diferenciado $[\text{Mg}_{6,0}\text{Al}_2(\text{OH})_{16,0}]\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de 0,489 mmol/l $[\text{Mg}_{6,0}\text{Al}_2(\text{OH})_{16,0}]\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com sacarose foi de 4,774 mmol/L mostrou se aproximadamente 10 vezes maior. Pode ser observado também aumento de superfície de área após sua secagem para óxidos onde OX/HT teve uma área de 181,7 m²/g e OX/HT_Sac 250,9 m²/g. Mostrando eficiência no uso da sacarose no meio.

De acordo com estas expressões, as razões Mg/Al são, respectivamente: 2,61; 2,85 e 2,29, também próximos dos valores experimentais descritos na Tabela 3. Estes resultados estão concordantes com os apresentados por MANRÍQUEZ et al. 2015.

Com relação à pirólise, e a exceção do OX/HDL-Cu, as condições empregadas permitiram a manutenção da razão molar Mg/Al das estruturas. O objetivo da calcinação é a remoção da água livre e intercalar da HT e dos HDL's, bem como de parte do carbonato presente, favorecendo o aumento da basicidade do material.

Observa-se também a partir da Tabela 3 que em todas as sínteses, embora em nível de ocorrência que não comprometesse a interpretação dos resultados, ocorreram traços dos íons de metais Ca e Fe, mas notadamente de Ca. A origem destes íons é ignorada e está, no momento, sob consideração.

4.2 Difração de Raios X

Pela técnica difração de Raios X é possível a identificação da natureza das fases cristalinas e a determinação dos parâmetros da célula unitária de um sólido (PRADO et al, 2015).

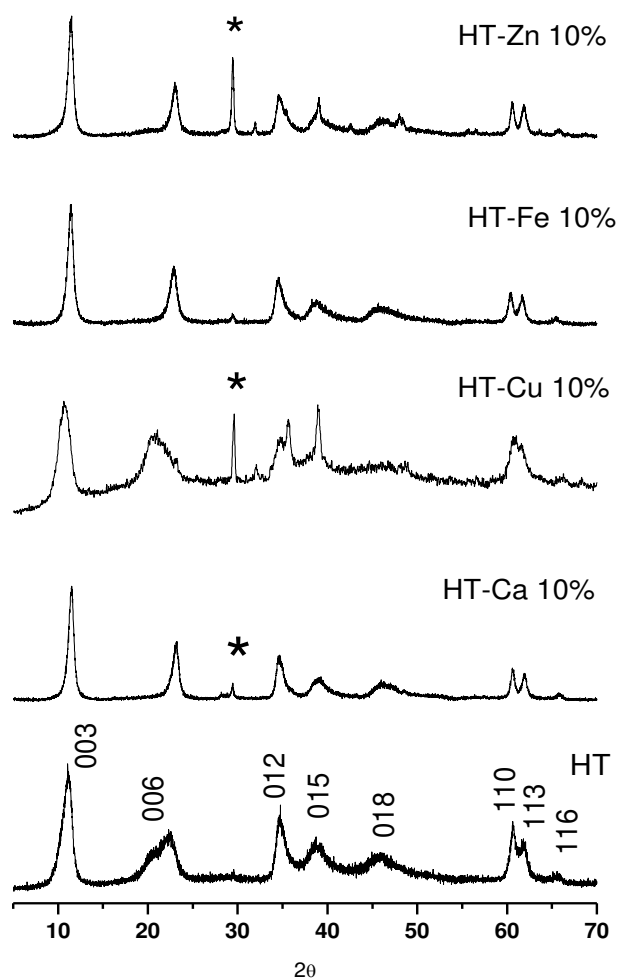
Na Figura 8 estão apresentados os difratogramas das amostras preparadas na ausência da sacarose. Como se pode observar, o padrão para o HT foi consistente com o esperado para esta classe de materiais, apresentando reflexões em 2θ igual a 11,2^o, 22,8^o, 34,6^o, 38,7^o, 45,9^o, 60,6^o, 61,8^o, 65,4^o, relativas às fases (003), (006), (012), (015), (018), (110), (113) e (116), respectivamente, comprovando o sucesso da síntese do material (STANIMIROVA, 2003; WANG et al., 2007; CANTRELL et al., 2005; MANRÍQUEZ et al., 2015; SUN et al., 2015). Para os demais HDL's, os valores estão apresentados na Tabela 4, não indicando variações significativas entre eles, e semelhantes a materiais apresentados na literatura (WANG et al., 2007; CANTRELL et al., 2005; MANRÍQUEZ et al., 2015).

Portanto, a análise dos difratogramas dos HDL's preparados mostra que, para todas as séries, foi possível observar as reflexões basais típicas da HT. Tal padrão de difração classifica os sistemas cristalinos como hexagonal, com simetria romboédrica (R3m); CAVANI, F. et al., 1991; WANG et al., 2007).

Em aproximadamente $2\theta = 30^\circ$, para as amostras HDL-Ca, HDL-Cu e HDL-Zn, está destacado (asterisco) um pico que foi atribuído ao nitrato de sódio. Após lavagem mais exaustiva do material este pico foi removido (Figura 9), não representando contaminação ao catalisador.

Dos valores de d_{hkl} , os relativos às reflexões (003) e (110), $2\theta = 11,2^\circ$ e $60,6^\circ$, foram empregados para o cálculo dos parâmetros de cela c e a , respectivamente. Como o parâmetro a depende do raio do cátion, pode ser empregado para acompanhar processos de substituição parcial. O parâmetro c está relacionado ao espaçamento basal interlamelar das camadas subjacentes, responsável pela configuração romboédrica. Os valores para estes parâmetros, bem como para o tamanho dos cristalitos, estão apresentados na Tabela 6.

Figura 8. Difratomogramas de Raios X das amostras de HT não calcinadas.



Fonte: (Próprio Autor)

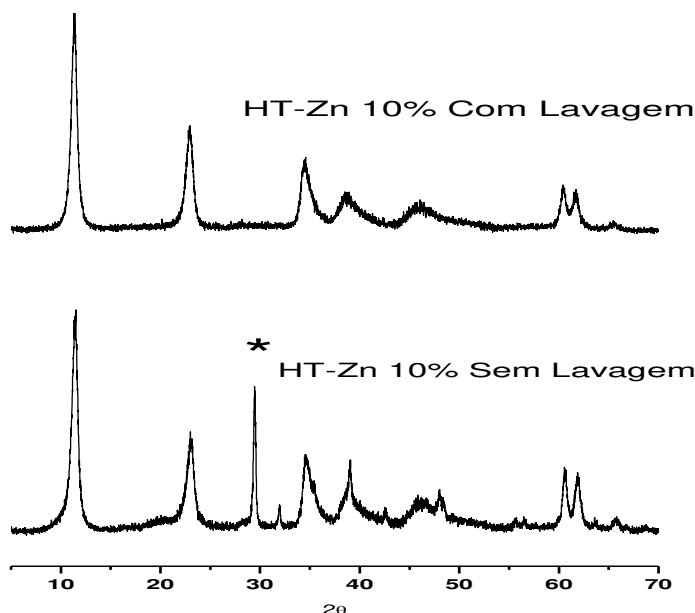
Tabela 5. Reflexões (valores em 2 θ) observadas para os materiais preparados e não calcinados

Amostra	003	006	012	015	018	110	113	116
HT	11,2°	22,8°	34,6°	38,7°	45,9°	60,6°	61,8°	65,4°
HT-Ca 10%	11,5°	23,2°	34,6°	38,8°	46,2°	60,6°	62,3°	65,7°
HT-Cu 10%	10,6°	20,8°	31,8°	35,7°	--	60,6°	61,8°	66,7°
HT-Fe 10%	11,3°	22,9°	34,3°	38,3°	46,0°	60,2°	61,3°	65,3°
HT-Zn 10%	11,3°	23,4°	34,6°	39,0°	46,0°	60,9°	62,3°	65,5°
Faixa	10,6°-11,5°	20,8°-23,4°	31,8°-34,6°	35,7°-39,0°	45,9°-46,2°	60,2°-60,9°	61,3°-62,3°	65,3°-66,7°

-- parâmetro não encontrado

Fonte: (Próprio autor)

Figura 9-Difratogramas de Raios X de uma das amostras preparadas (HDL-Zn), após exaustiva lavagem com água.



Fonte: (Próprio Autor)

Tabela 6. Parâmetros de rede (*a* e *c*) e tamanho dos cristalinos nas amostras de HDL's

HDL	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>D</i> (Å)
HT	3,04	23,6	132
HT-Ca 10%	3,04	23,1	122
HT-Cu 10%	3,04	24,7	45,2
HT-Fe 10%	3,06	23,1	116
HT-Zn 10%	3,04	23,1	124

Fonte: (Próprio autor)

MANRÍQUEZ et al. (2015) encontraram valores semelhantes para HT e HDL's modificadas com Fe, Cu e Zn: HT (*a* = 3,06; *c* = 23,46), HT-Fe (*a* = 3,04; *c* = 23,56), HT-Cu (*a* = 3,07; *c* = 23,53), HT-Zn (*a* = 3,07; *c* = 23,26), ainda que os seus resultados tenham sido para a temperatura de 120 °C. Indicam estes autores que os valores observados para estes parâmetros refletem: *a*, o tamanho do íon; *c*, a eletronegatividade. Quanto menores os cátions, mais próximos estarão entre si e, portanto, menor deverá ser o valor para o parâmetro *a*. Quanto mais eletronegativo o cátion, mais atrairá os ânions na região interlamelar, diminuindo o valor de *c*.

Os valores para os parâmetros atômicos raio iônico (\AA) e eletronegatividade (escala Pauling), para os íons aqui investigados, são: Mg^{2+} (0,72; 1,31); Al^{3+} (0,535; 1,61); Ca^{2+} (1,00; 1,00); Fe^{3+} (0,58; 1,83); Cu^{2+} (0,73; 1,90); Zn^{2+} (0,74; 1,65). Em uma substituição isomórfica, portanto, seria esperado que estes parâmetros variassem nas seguintes ordens em relação à HT:

- Íons divalentes $a = \text{HT} < \text{HT-Cu} < \text{HT-Zn} < \text{HT-Ca}$; $c = \text{HT-Cu} < \text{HT-Zn} < \text{HT-Ca} < \text{HT}$.
- Íons trivalentes: $a = \text{HT} < \text{HT-Fe}$; $c = \text{HT-Fe} < \text{HT}$.

Para os compostos aqui preparados, os resultados experimentais permitem ordenar estes parâmetros da seguinte forma:

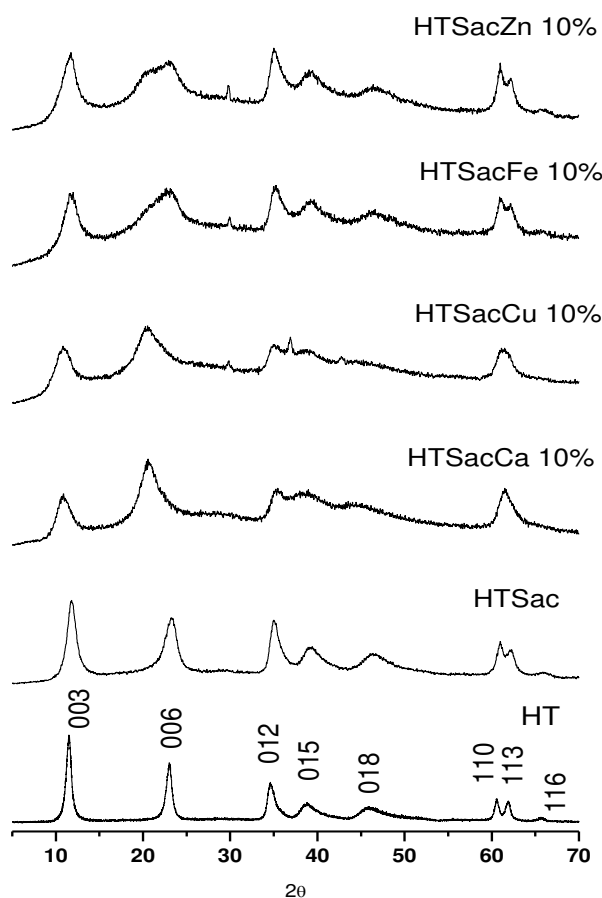
- Íons divalentes $a = \text{HT} = \text{HT-Cu} = \text{HT-Zn} = \text{HT-Ca}$; $c = \text{HT-Ca} = \text{HT-Zn} < \text{HT} < \text{HT-Cu}$.
- Íons trivalentes: $a = \text{HT} < \text{HT-Fe}$; $c = \text{HT-Fe} < \text{HT}$.

Com relação ao sistema Fe / Al, os valores observados parecem sugerir substituição isomórfica e seguem o modelo predito. Entretanto, o parâmetro a para os íons divalentes não mostrou variação até o terceiro algarismo significativo, dificultando conclusões, embora não tenham sido observados picos relativos aos carbonatos ou hidróxidos individuais ou segregados, por difratometria. O parâmetro c sugere substituição com valores para os HDL's inferiores ao HT, exceto para o Cu, o qual destoou significativamente no tamanho do cristalito.

Para hidrotalcitas preparadas em diversas proporções de Mg/Al, Cantrell et al. (2005) observaram aumento do valor de a em função do teor Mg. De fato, para os materiais aqui preparados, a razão Mg/Al é maior para o HDL-Fe, o qual apresentou a maior dimensão de célula unitária. Entretanto, embora havendo variação na razão Mg/Al para os demais HDL's, nenhuma variação significativa pode ser observada para a .

Com o objetivo de melhorar tais parâmetros, a e c , favorecendo a avaliação quanto à substituição isomórfica, empregou-se sacarose na expectativa que a mesma atuasse como agente direcionador da estrutura (WEI et al., 2015). Os difratogramas estão apresentados na Figura 11. Os dados das Tabelas 7 e 8 resumem os valores observados e calculados para estes materiais.

Figura 10. Difratogramas de Raios X das amostras de HT e HDL's não calcinadas, preparadas na presença de sacarose, como agente direcionador da estrutura



Fonte: (Próprio autor)

Tabela 7. Reflexões (valores em 2 Θ) observadas para os materiais não calcinados, preparados na presença de sacarose como agente direcionador da estrutura.

Amostra	003	006	012	015	018	110	113	116
HT/Sac	11,8°	23,1°	35,0°	39,4°	46,4°	60,9°	60,2°	66,0°
HT/Sac-Ca 10%	10,8°	20,4°	35,3°	39,4°	46,4°	---	61,9°	---
HT/Sac-Cu 10%	10,6°	20,2°	34,8°	39,4°	----	---	61,8°	---
HT/Sac-Fe 10%	11,8°	22,7°	35,7°	39,4°	46,9°	60,6°	62,0°	65,7°
HT/Sac-Zn 10%	11,6°	22,7°	35,0°	39,2°	46,4°	60,9°	62,2°	66,0°
<i>Faixa</i>	10,8°-11,8°	20,2°-23,1°	31,8°-35,7°	39,2°-39,4°	46,4°-46,9°	60,6°-60,9°	60,2°-62,2°	65,7°-66,0°

-- parâmetro não encontrado

Fonte: (Próprio autor)

Tabela 8. Parâmetros de rede (*a* e *c*) e tamanho dos cristalinos nas amostras de HT preparadas na presença de sacarose, como agente direcionador da estrutura.

HDL	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>D</i> (Å)
HT/Sac	3,035	22,24	88,4
HT/Sac-Ca 10%	3,011	22,72	42,2
HT/Sac-Cu 10%	3,024	24,61	36,5
HT/Sac-Fe ³⁺ 10%	3,032	22,50	37,2
HT/Sac-Zn 10%	3,032	22,58	38,7

Fonte: (Próprio autor)

Há um efeito observável da sacarose na cristalização dos materiais. Embora ela não tenha favorecido a co-precipitação, não havendo o surgimento de picos no difratograma que não os das reflexões características das HT's, os picos ficaram mais largos e indefinidos. Em relação aos materiais preparados na ausência da sacarose, todas as HDL's apresentaram menores valores de *a*, indicando maior proximidade dos cátions na rede cristalina. Apenas para os íons Fe³⁺ houve aumento no parâmetro *c*, indicando menor interação com os ânions interlamelares. Estes fatos terão impacto nas áreas específicas dos materiais como se verá posteriormente.

Seguindo as variações nestes parâmetros, é possível definir as seguintes ordens:

- Íons divalentes *a* = HT/Sac-Ca < HT/Sac-Cu < HT/Sac-Zn < HT/Sac; *c* = HT/Sac < HT/Sac-Zn < HT/Sac-Cu < HT/Sac-Ca.
- Íons trivalentes: *a* = HT/Sac-Fe < HT/Sac; *c* = HT/Sac < HT/Sac-Fe.

as quais diferem das ordens previstas pelas variações absolutas dos raios iônicos e da eletronegatividade.

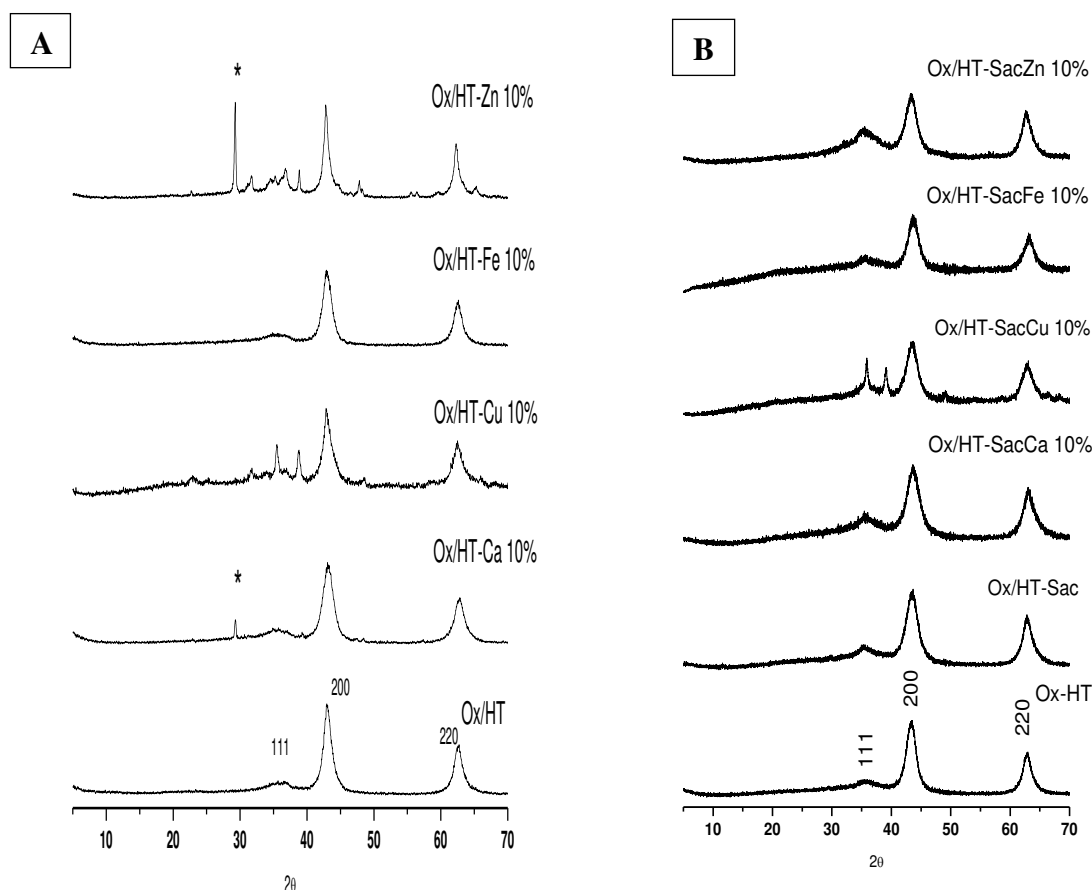
Para ambas as séries, com e sem sacarose, é possível verificar uma variação relativa no tamanho ou intensidade dos picos. Segundo Sharma et al. (2007), associado ao aumento do valor das intensidades dos picos de difração estão a diminuição da razão molar Mg/Al, o que também proporciona um aumento da cristalinidade do material sintetizado.

Os tamanhos dos cristalitos variaram *inter* e entre os grupos (presença e ausência de sacarose). Entre os grupos, a ausência da sacarose propiciou a formação de cristalinos maiores para todas as amostras. Este padrão é refletido na maior cristalinidade dos materiais, o que pode ser percebido pela formação de picos estreitos e bem definidos. Dentro da série das HT's preparadas sem a sacarose, a HDL-Cu apresentou menor cristalito e, em consequência, maior alargamento de picos (NAVARRETE, 2007)

Os difratogramas para os materiais calcinados a 450 °C estão apresentados na Figura 12. As reflexões (003) e (006), $11,2^{\circ}$ e $22,8^{\circ}$, respectivamente, não foram observadas, o que indica a destruição efetiva da estrutura original das HT's e a consequente eficiência do procedimento pirolítico (SUN et al., 2015). Os picos de difração referentes aos índices Miller (200) e (220) são típicos da formação do óxido de magnésio, MgO. Estes picos de difrações confirmam que íons de alumínio foram altamente dispersados na estrutura do MgO, sem formação de fases adicionais. Resultado semelhante foi observado por SUN et al. (2015).

A sacarose parece ter tido um efeito benéfico no processo, favorecendo a formação de catalisadores mais homogêneos e com menor número de fases. Estas características poderão refletir em área específica superficial e favorecer o processo de catálise (FERREIRA *et al*, 2004; SALOMÃO, 2010).

Figura 11-Difratogramas de Raios X das amostras calcinadas de HT preparadas na ausência da sacarose (A); na presença da sacarose (B).



Fonte: (Próprio autor)

Figura 12 - Difratomogramas de Raios X das amostras de HT não calcinadas, com 50% dos seus respectivos metais, preparadas na ausência da sacarose (A); na presença da sacarose (B).

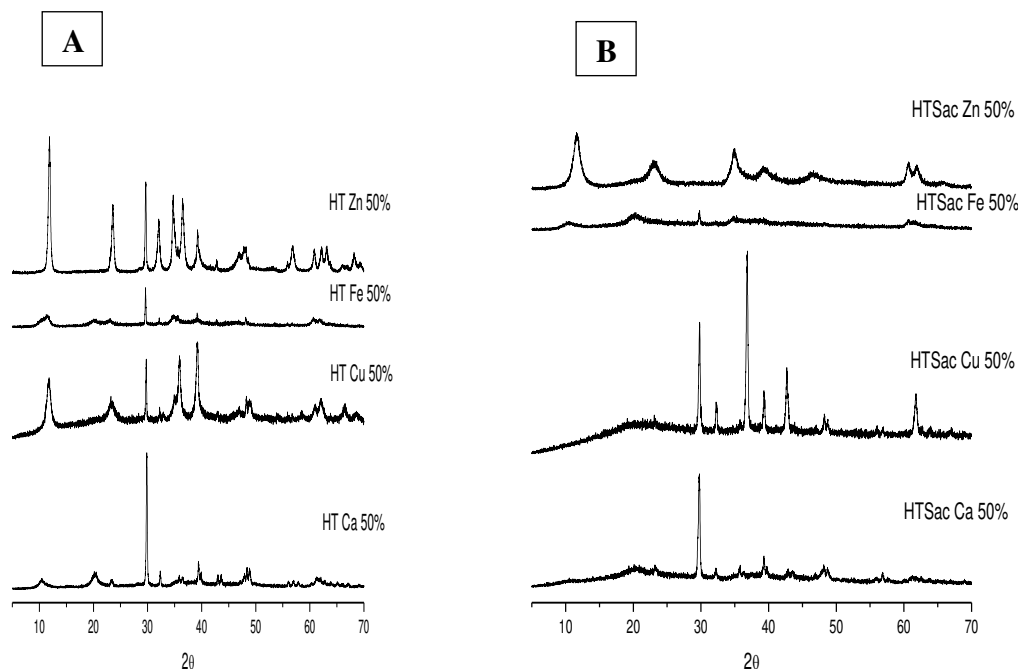


Tabela 9. Reflexões (valores em 2θ) observadas para os materiais não calcinados, preparados na ausência e presença de sacarose como agente direcionador da estrutura.

Amostra	003	006	012	015	018	110	113	116
HT- Ca 50%	10,4°	20,4°	30,0°	39,4°	--	--	61,5°	62,5°
HT- Cu 50%	11,7°	23,1°	29,5°	35,7°	--	--	60,9°	--
HT- Fe 50%	11,5°	22,9°	29,7°	35,0°	--	--	61,0°	--
HT- Zn 50%	11,7°	23,5°	32,2°	--	--	--	--	66,1°
HT/Sac-Ca 50%	--	--	29,7°	-	--	--	--	--
HT/Sac-Cu 50%	--	29,7°	32,4°	36,8°	42,7°	--	61,8°	--
HT/Sac-Fe 50%	10,2°	20,5°	29,7°	35,0°	--	--	60,8°	--
HT/Sac-Zn 50%	11,5°	23,3°	34,9°	39,2°	46,2°	60,7°	61,8°	--
Faixa	10,4°-11,5°	20,4°-29,7°	29,5°-34,9°	35,0°-39,4°	46,2°-46,7°	60,6°	60,8°-61,8°	62,5°-66,1°

-- parâmetro não encontrado

Fonte: (Próprio autor)

Com objetivo de melhorar tais parâmetros, *a* e *c*, favorecendo a avaliação quanto à substituição isomórfica, empregou-se 50% dos seus respectivos metais, pode-se observar que HT-Ca 50% e HT/Sac Fe 50% tiveram seus parâmetros *c*, que e eletronegatividade maiores em relação ao demais analisados. Já HT/Sac Ca 50% teve o menor cátion calculado enquanto para o

HT/Sac Cu 50% não foi possível calcular o parâmetro de rede. Como esperado quanto menores os cátions, mais próximos estarão entre si.

Os parâmetros de rede a e c dos HTs e tamanho dos cristalitos (D) apresentaram redução em seus valores na maioria dos materiais com uso de 50% de seus respectivos metais HTCa^{2+} , HTCu^{2+} , HTFe^{3+} e HT/Sac-Ca, HT/Sac-Fe, HT/Sac-Zn, tal fato pode ser devido às interações eletrostáticas entre os cátions que causam diminuição nos parâmetros por possuírem densidades eletrônicas diferentes e interagirem com os íons hidroxílicos dentro de uma mesma região octaédrica lamelar (HAN et al., 1998).

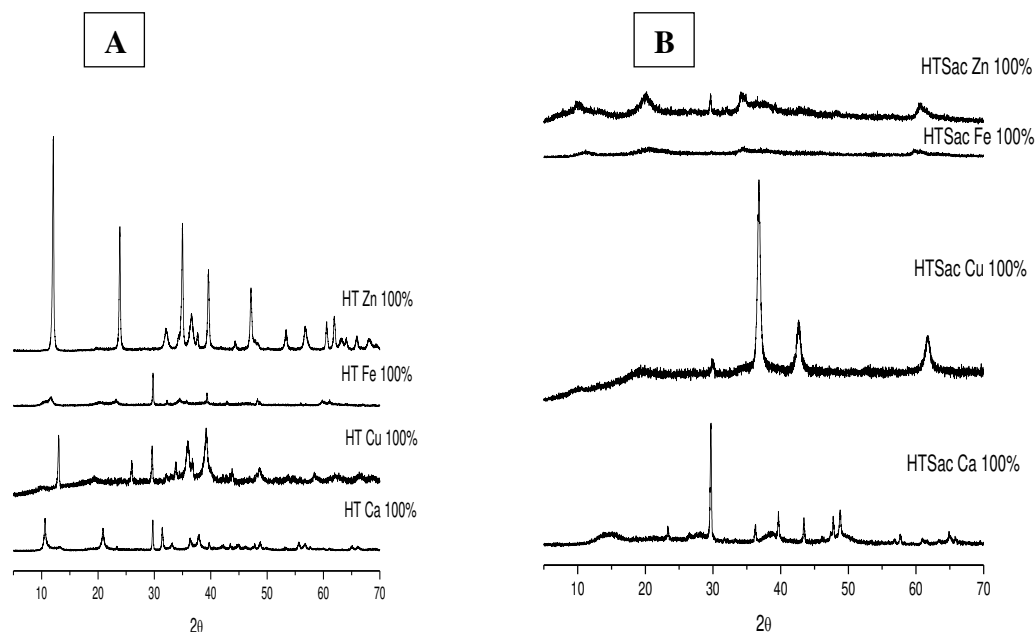
Tabela 10. Parâmetros de rede (a e c) e tamanho dos cristalinos nas amostras de HT preparadas na presença de sacarose, como agente direcionador da estrutura.

HDL	a (Å)	c (Å)	D (Å)
HT Ca 50%	3,02	25,75	57,80
HT Cu 50%	3,04	22,56	97,40
HT Fe 50%	3,06	22,98	74,27
HT Zn 50%	3,04	22,35	209,0
HT/Sac Ca 50%	3,08	8,70	47,00
HT/Sac Cu 50%	3,29	*	241,0
HT/Sac Fe 50%	3,05	25,74	40,53
HT/Sac Zn 50%	3,05	22,64	51,90

* parâmetro não calculável

Fonte: (Próprio autor)

Figura 13- Difratomogramas de Raios X das amostras de HT não calcinadas, com 100% dos seus respectivos metais, preparadas na ausência da sacarose (A); na presença da sacarose (B).



Para os HT preparados com 100% dos respectivos metais (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+}) pode-se observar que os HT tiveram comportamentos próximos ao HT 10% mantiveram os parâmetros rede a e c . Já o tamanho dos cristaliticos (D) apresentaram valores elevados na maioria das análises, esse fato pode esta relacionados a interagirem com íons hidroxilas dentro de uma mesma região octaédrica lamelar (HAN et al., 1998).

Tabela 11. Reflexões (valores em 2θ) observadas para os materiais não calcinados, preparados na ausência e presença de sacarose como agente direcionador da estrutura.

Amostra	003	006	012	015	018	110	113	116
HT- Ca 100%	10,6°	20,8°	31,2°	37,8°	--	--	--	65,3°
HT- Cu 100%	13,0°	25,9°	29,7°	35,7°	--	--	--	--
HT- Fe 100%	11,5°	23,2°	29,9°	--	--	--	--	--
HT- Zn 100%	11,8°	23,9°	34,8°	39,1°	47,0°	--	--	65,5
HT/Sac-Ca 100%	--	--	29,5°	--	--	--	--	--
HT/Sac-Cu 100%	--	--	--	36,7°	42,5°	--	61,4°	--
HT/Sac-Fe 100%	--	--	--	--	--	--	--	--
HT/Sac-Zn 100%	10,1°	20,7°	34,6°	--	--	--	60,1°	--
Faixa	10,1°-11,8°	20,8°-23,9°	29,5°-35,8°	39,1°-39,1°	42,5°-47,0°	--	60,1°-61,4°	65,3 °-65,5°

-- parâmetro não encontrado

Fonte: (Próprio autor)

Tabela 12. Parâmetros de rede (a e c) e tamanho dos cristalinos nas amostras de HT preparadas na presença de sacarose, como agente direcionador da estrutura.

HDL	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>D</i> (Å)
HT Ca 100%	3,19	24,90	376,0
HT Cu 100%	3,16	20,41	20,47
HT Fe 100%	3,77	22,57	89,47
HT Zn 100%	3,05	21,94	322,0
HT/Sac Ca 100%	3,04	20,01	223,6
HT/Sac Cu 100%	*	13,90	234,0
HT/Sac Fe 100%	5,21	23,82	32,70
HT/Sac Zn 100%	3,05	25,29	45,77

* parâmetro não calculável

Fonte: (Próprio autor)

Observar-se que na figura 14 e 15, que ambos as series com e sem sacarose com 50% e 100% de seus respectivos metais, é possível verificar-se uma variação relativas do tamanho ou intensidade dos picos. Os parâmetros *a* apresentou tendências crescentes com o aumento dos valores de raio iônico dos cátions divalentes, produzindo um acréscimo no tamanho da camada lamelar dos compostos produzidos. Já o parâmetro *c*, não apresentou tendência de aumento de acordo com raio iônico dos cátions divalentes, mostrando que tal parâmetro pode ser influenciado pela quantidade de anions presente nas camadas interlamelares dos compostos produzidos.

Figura 14. Difratogramas de Raios X das amostras calcinadas de HT com 50% dos seus respectivos metais, preparadas na ausência da sacarose (A); na presença da sacarose (B).

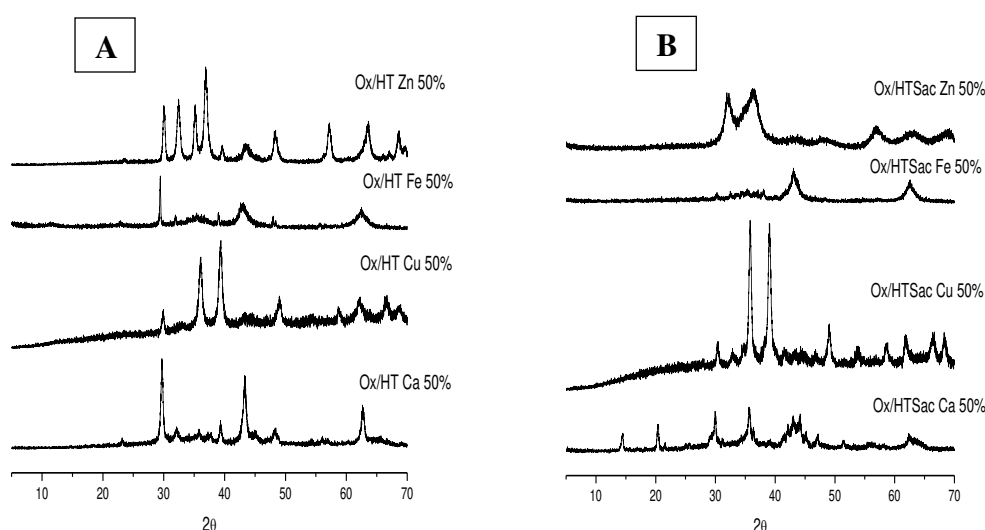
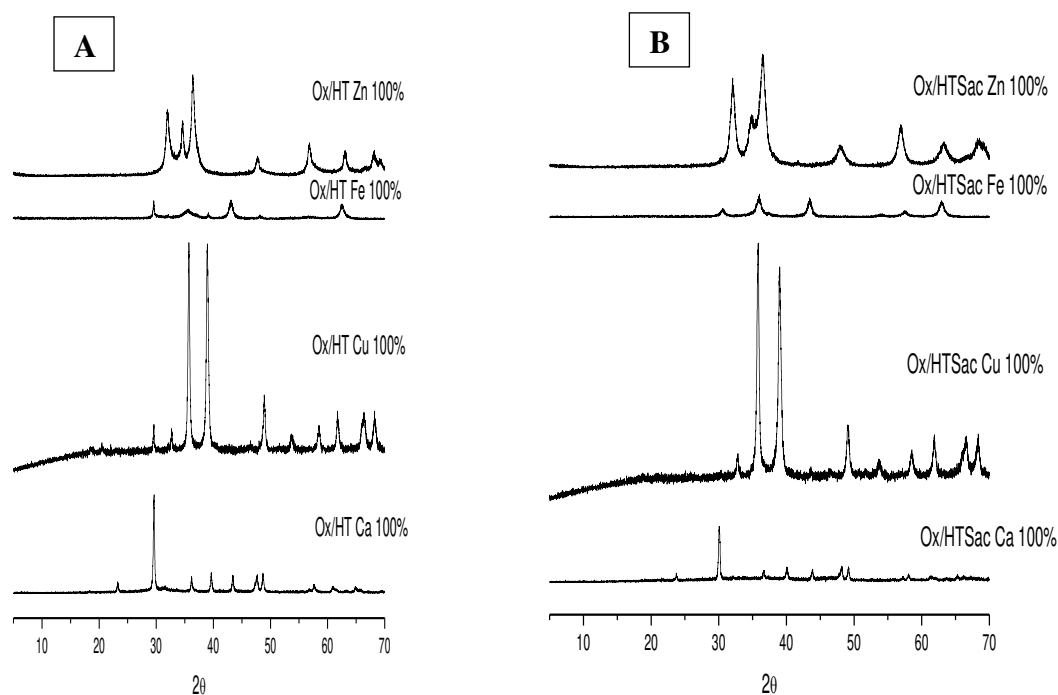


Figura 15. Difratogramas de Raios X das amostras calcinadas de HT com 100% dos seus respectivos metais, preparadas na ausência da sacarose (A); na presença da sacarose (B).



4.3. Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A Figura (Apêndice 2) mostra os espectros de EDS para as amostras não calcinadas e preparadas na ausência da sacarose. Os picos detectados nos espectros, e a respectiva intensidade, indicam a natureza dos elementos presentes na amostra e a concentração relativa dos mesmos. Os dados então condensados na Tabela (Apêndice 3), junto com os resultados para os materiais preparados na presença da sacarose.

Conforme pode ser observado na Tabela (Apêndice 3) e em acordo com os resultados obtidos por ICP, em todas as amostras preparadas na presença de outros cátions, estes precipitam conjuntamente com os hidróxidos de Mg e Al, podendo estar ou não segregados.

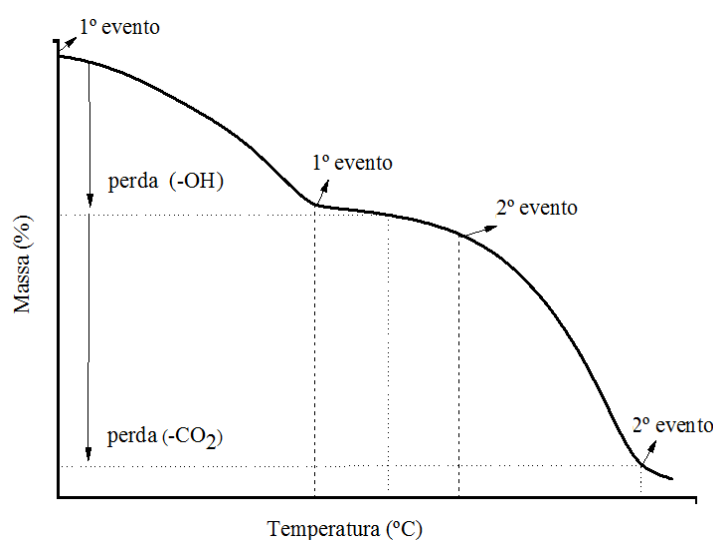
Em termos das razões molares Mg/Al, as amostras apresentaram os seguintes valores: HT = 3,40; HT-Ca = 2,71; HT-Cu = 2,46; HT-Fe = 3,72; HT-Zn = 2,88; HT/Sac = 3,17; HT/Sac-Ca = 2,39; HT/Sac-Cu = 3,11; HT/Sac-Fe = 3,59, e HT-Sac-Zn = 2,76. Estes resultados, embora pontuais, concordam com os valores obtidos por ICP para as amostras preparadas na ausência da

sacarose e, portanto, podem ser considerados para as demais amostras, evidenciando o sucesso das sínteses.

4.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico típico das HT's, em atmosfera oxidante ou inerte, está esquematizado na Figura 16, na qual se pode perceber a existência de dois eventos (COELHO, 2016). O primeiro evento está associado com a desidratação do material, com a saída de moléculas de água fracamente ligadas, bem como a decomposição de uma pequena parte do carbonato. A faixa de temperatura de domínio deste primeiro evento se estende até, aproximadamente, 250 °C. No segundo evento térmico, a partir de 350 °C, aproximadamente, acontece a desidroxilação dos grupos OH e a decomposição do ânion carbonato, com o colapso da estrutura (PRINETTTO et al., 2000). Alguns autores declaram três eventos para hidrotalcitas não modificadas (não intercaladas), entretanto, atribuem à terceira perda de massa o mesmo significado do segundo (CUNHA et al., 2011; XIE et al., 2006a; YANG et al. 2014).

Figura 16. Termograma típico da decomposição de HT's com indicação dos pontos referentes aos eventos térmicos e respectivas perdas de massa.

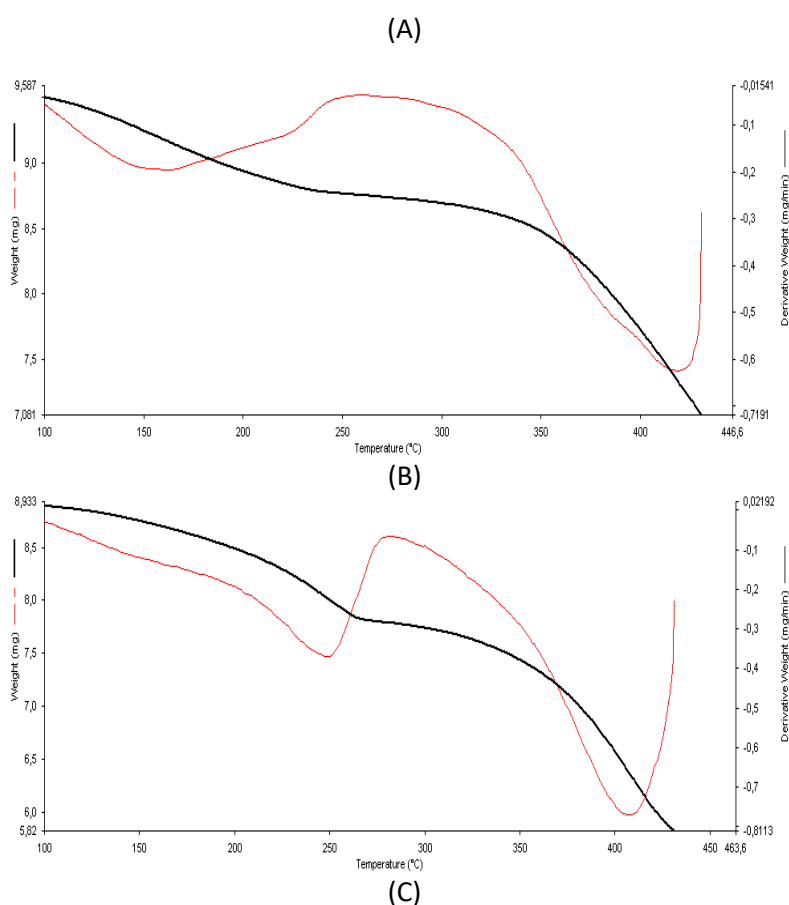


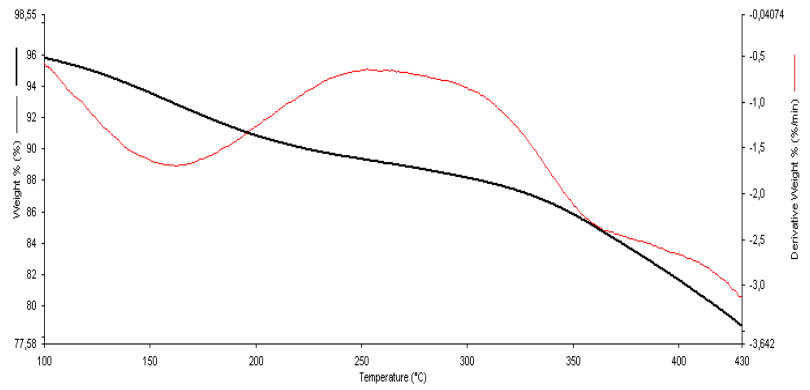
Fonte: (Próprio autor)

Considerando que a calcinação dos catalisadores aconteceu à temperatura de 450 °C, os eventos térmicos até esta temperatura foram investigados para as hidrotalcitas preparadas na ausência e presença de sacarose. Os termogramas para os HDL's preparados na ausência da sacarose estão apresentados na Figura 17. Entretanto, na Tabela 13, as perdas de massas estão relacionadas para todas as amostras investigadas.

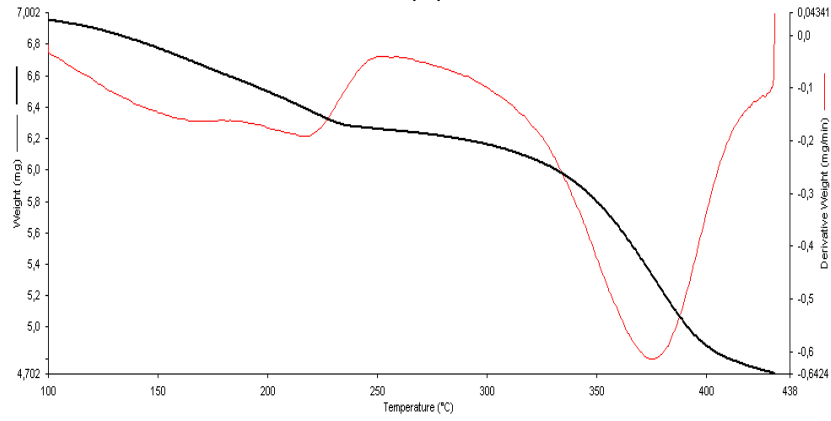
Em linhas gerais, podem ser constatados, até esta temperatura, a existência dos dois eventos térmicos previamente relatados. As amostras preparadas na ausência da sacarose apresentaram menores perdas de massa para ambos os eventos e, conseqüentemente, menores perdas de massa total. Isto sugere que a sacarose, de alguma maneira, favoreceu a obtenção dos óxidos mistos a temperaturas mais baixas, o que poderá ter implicações positivas na reatividade do material como catalisador. As perdas de massa observadas para as hidrotalcitas relatadas na literatura (YANG et al., 20014; PRINETTO et al., 2000) estão em acordo com os valores aqui observados para as amostras preparadas na ausência da sacarose.

Figura 17. Termogramas das hidrotalcitas (A) HT; (B) HT-Ca; (C) HT-Cu; (D) HT-Fe e (E) HT-Zn preparadas na ausência da sacarose. Atmosfera de N₂.

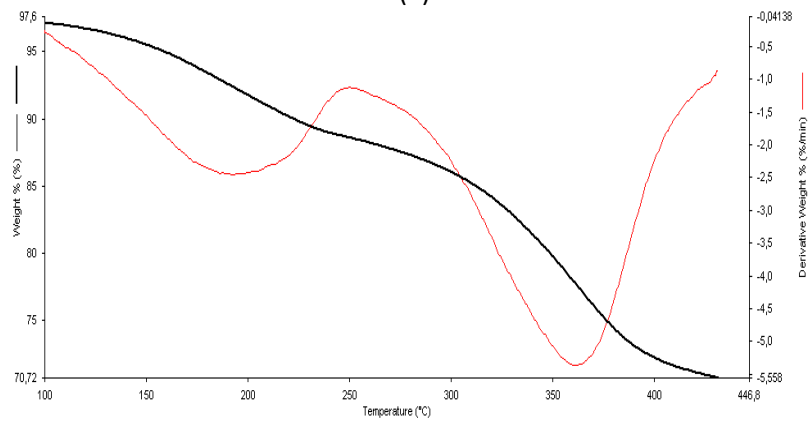




(D)



(E)



Fonte: (Próprio autor)

Tabela 13. Comportamento térmico das amostras de HT's preparadas na ausência e presença da sacarose.

Materiais	Perda de Massa (%)		Total
	1º evento	2º Evento	
HT	7,3	16,8	24,1
HT Ca 10%	9,6	23,7	33,3
HT Cu 10%	6,4	10,7	17,1
HT Fe 10%	9,5	21,4	30,9
HT Zn 10%	8,5	17,8	26,3
HT Ca 50%	8,06	14,1	22,1
HT Cu 50%	10,3	15,6	25,9
HT Fe 50%	12,3	21,1	33,4
HT Zn 50%	9,06	13,8	22,9
HT Ca 100%	9,21	12,8	22,0
HT Cu 100%	8,70	11,8	20,5
HT Fe 100%	10,3	20,2	30,5
HT Zn 100%	10,2	12,5	22,7
HT/Sac	13,8	25,5	39,3
HT/Sac-Ca 10%	12,0	39,3	51,3
HT/Sac-Cu 10%	13,4	35,9	49,3
HT/Sac-Fe 10%	14,7	34,1	48,8
HT/Sac-Zn 10%	14,2	34,6	48,8
HT/Sac-Ca 50%	16,0	74,4	90,4
HT/Sac-Cu 50%	15,5	60,6	76,1
HT/Sac-Fe 50%	28,1	16,8	44,9
HT/Sac-Zn 50%	16,2	23,6	39,8
HT/Sac-Ca 100%	15,1	21,7	36,8
HT/Sac-Cu 100%	20,6	17,5	38,1
HT/Sac-Fe 100%	34,3	16,2	50,5
HT/Sac-Zn 100%	8,61	58,8	67,4

Fonte: (Próprio autor)

4.5. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

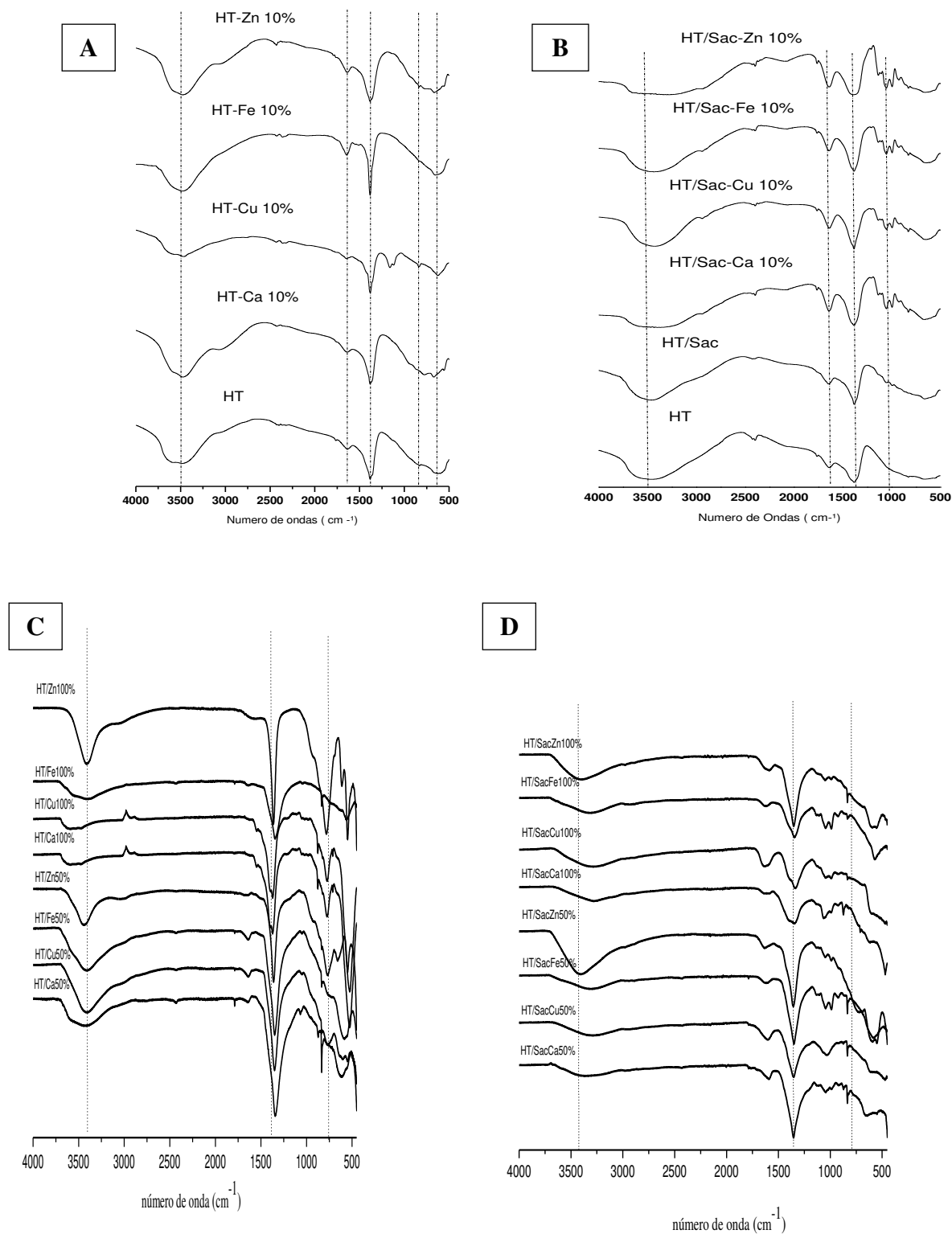
Os espectros vibracionais na região do infravermelho para todas as amostras não calcinadas estão apresentados na Figura 18. As transições vibracionais para esta classe de compostos já estão bem estabelecidas na literatura (KUSTROWSKI, et al.,2003; MORENO et al.,1985; YANG et al., 2014; CUNHA et al., 2011; PRINETTO et al., 2000). Em linhas gerais, são observadas absorções:

- entre 3600 a 3400 cm^{-1} , as quais pertencem ao modo de vibração ν (OH) de grupos hidroxilas na camada de brucita e/ou de moléculas de água na região interlamelar;
- entre 1630-1640 cm^{-1} , as quais estão associadas ao modo de deformação δ (H-O-H) da água;
- em 1380 cm^{-1} , atribuído ao modo de vibração ν (C-O)_{ass} do carbonato (CO_3^{2-}) interlamelar;

Como podem observado na Figura 18, todas as amostras preparadas (ausência e presença de sacarose) apresentaram estas bandas típicas dos hidróxidos duplos lamelares, centradas em: 3500 cm^{-1} ; 1630 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} . Como a presença de água altera as bandas em 3500 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} , natural que amostras que contenham maior conteúdo de água também apresentem intensidades e/ou larguras destas bandas mais intensas. É o caso para as amostras preparadas na presença de sacarose, o que está de acordo com os dados de TGA.

Em 840 e 648 cm^{-1} , aproximadamente, há bandas que podem ser atribuídas aos modos de vibração do carbonato, fora do plano e no plano, respectivamente (CHAGAS et al., 2012). Nakamoto (1997) e outros autores (CUNHA et al., 2011) consideram também que nesta região (por volta 760 a 540 cm^{-1}) há possíveis bandas relacionadas a modos de deformação dos grupos hidroxilas ligados aos cátions M^{3+} e M^{2+} . Abaixo desta região, entretanto, outros modos vibracionais podem ser observados e atribuídos à estrutura da rede (NAIME FILHO, 2009).

Figura 18. Espectros vibracionais na região do infravermelho das hidrotalcitas preparadas (A) na ausência da sacarose (HT; HT-Ca 10%; HT-Cu 10%; HT-Fe 10% e HT-Zn 10%), (B) na presença da sacarose (SAC/HT; SAC/HT-Ca 10%; SAC/HT-Cu 10%; SAC/HT-Fe 10% e SAC/HT-Zn 10%), (C) na ausência da sacarose (HT; HT-Ca 50%; HT-Cu 50%; HT-Fe 50% e HT-Zn 50%) e (HT-Ca 100%; HT-Cu 100%; HT-Fe 100% e HT-Zn 100%) e (D) na presença da sacarose (SAC/HT-Ca 50%; SAC/HT-Cu 50%; SAC/HT-Fe 50% e SAC/HT-Zn 50%) e (SAC/HT-Ca 100%; SAC/HT-Cu 100%; SAC/HT-Fe 100% e SAC/HT-Zn 100%)



Fonte : (Próprio autor)

4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De modo geral, a microscopia eletrônica de varredura contribui para a avaliação e caracterização morfológica de superfícies. Na Figura (Apêndice 3) estão apresentadas as micrografias para os materiais preparados na ausência da sacarose.

A exemplo de outros hidróxidos duplos lamelares (YANG et al., 2014), as micrografias revelaram materiais irregulares, em formato e em tamanho, partículas agregadas ou aglomeradas, pouco porosas, e com dimensões micrométricas. Em alguns casos é possível observar nanopartículas de formas variadas (esféricas, placas e agulhas) depositadas sobre o material (COELHO, 2016).

4.7 Área Superficial Específica (BET)

Em catálise heterogênea, além da composição e estrutura dos catalisadores, a área superficial é parâmetro importante, pois a atividade de conversão dependerá da área disponível (BERNARDO, 2010). Os óxidos de magnésio (MgO) e de alumínio (Al₂O₃) normalmente têm áreas pequenas, em torno de 23,4 e 28,1 m² g⁻¹, respectivamente (SALOMÃO et al., 2011). As áreas normalmente relatadas para as hidrotalcitas são na faixa de 50 – 80 m² g⁻¹, enquanto os seus óxidos apresentam valores ainda superiores (COELHO, 2016; SUN et al., 2015). Na Tabela 14 estão relacionadas as áreas superficiais específicas para os óxidos preparados a partir da calcinação dos hidróxidos duplos lamelares preparados.

Tabela 14. Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) dos óxidos com metais divalentes e trivalente a temperaturas de calcinação (450°C)

Amostra	BET m^2/g
OX/HT	181,7
OX/HT-Ca 10%	193,4
OX/HT-Cu 10%	45,0
OX/HT-Fe 10%	206,7
OX/HT-Zn 10%	47,7
OX/HT- Ca 50%	57,26
OX/HT-Cu 50%	58,47
OX/HT- Fe 50%	112,8
OX/HT-Zn 50%	42,32
OX/HT- Ca 100%	61,54
OX/HT- Cu 100%	43,73
OX/HT- Fe 100%	36,82
OX/HT- Zn 100%	121,4
OX/HT/Sac	250,9
OX/HT/Sac-Ca 10%	204,9
OX/HT/Sac-Cu 10%	124,3
OX/HT/Sac-Fe 10%	140,8
OX/HT/Sac-Zn 10%	100,6
OX/HT/Sac-Ca 50%	120,4
OX/HT/Sac- Cu 50%	85,70
OX/HT/Sac-Fe 50%	123,8
OX/HT/Sac-Zn 50%	156,3
OX/HT/Sac-Ca 100%	168,1
OX/HT/Sac-Cu 100%	25,54
OX/HT/Sac- Fe 100%	85,97
OX/HT/Sac-Zn 100%	86,94

Fonte: (Próprio autor)

A exceção do OX/HT-Fe, todos os demais óxidos preparados a partir da calcinação dos HT/Sac apresentaram maiores valores para as áreas específicas, a qual pode ser resultado da formação de canais durante a evaporação da água e liberação de CO_2 pela decomposição do carbonato. Como visto anteriormente, as hidrotalcitas preparadas por este processo apresentaram maiores perdas de massa nos eventos térmicos.

A redução ou aumento das BETs estão relacionados ao tamanho do cristalito o que é observado relacionando as Tabelas 6, 8, 10 e 12 (DRX), concluindo que o aumento das BETs diminuem o tamanho dos cristalitos (D) e o oposto também é constatado, além do acréscimo da

área superficial e volume de poros aumentando sua capacidade de troca, tornando, assim, bons trocadores aniônicos e efetivos na remoção de anions diversos.

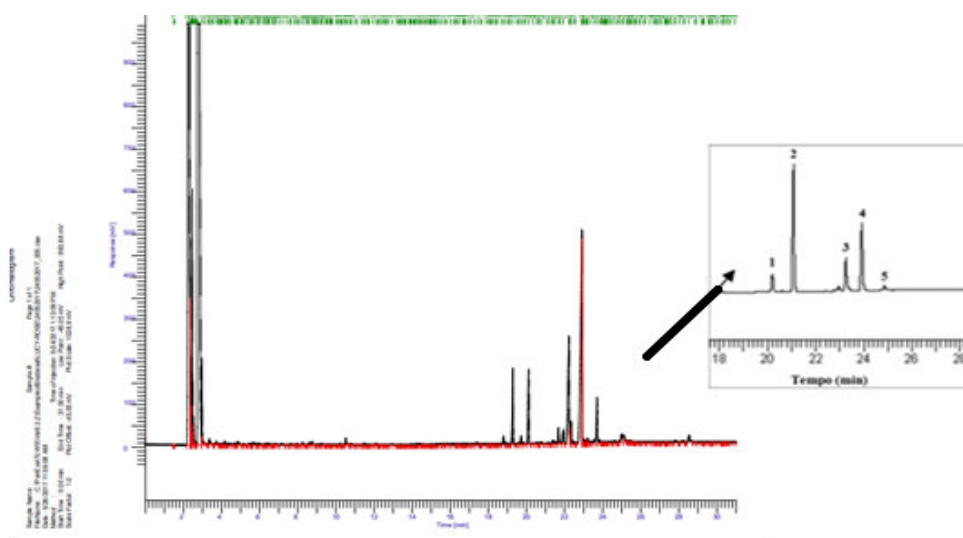
Em comparação com ensaio de Mancini (2017), observa-se a naquele ensaio área superficial de 258 m²/g (na amostra de Mg/Al 3:1), portanto, evidencia-se que o ensaio Mancini ocorreu em superfície maior ao que ora se analise, haja vista, o presente trabalhou-se com área superficial de 250,9 m²/g (proporção de Mg/Al 3:1) com uso de sacarose, encontrada na amostra OX/HT_Sac.

4.8. Efeito Catalítico na Reação de Transesterificação

Estudos anteriores definiram condições otimizadas para os testes catalíticos para a reação de transesterificação (COELHO, 2016). Foram empregadas quatro diferentes temperaturas (60, 80, 100 e 120°C) e quatro diferentes tempos de reação (3, 6, 12 e 24 h), mantendo-se constantes a razão molar álcool/óleo (20:1) e a percentagem do catalisador no meio em relação ao óleo (20% m/m). Os melhores valores para as variáveis temperatura e tempo foram: 120 °C e 12 h. Estas condições foram mantidas também neste trabalho.

A Cromatografia a gás com detector por ionização de chama (CG-FID) foi empregada para o cálculo da conversão do óleo em biodiesel, a partir dos valores das áreas dos picos. A título de ilustração, um cromatograma típico do produto reacional está apresentado na Figura 21.

Figura 19. -Cromatograma típico (GC-FID) do biodiesel etílico produzido a partir da catálise heterogênea empregando óxidos mistos estruturados. 1 – Palmitato de Etila, 2 – Padrão interno (heptadecanoato de metila), 3 – Oleato de Etila, 4 –Linoleato de Etila e 5 – *Linolenato de Etila*



Fonte (Próprio autor)

Os resultados obtidos para os rendimentos de conversão, rotas etílica e metílica, empregando-se todos os catalisadores preparados estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Percentagem de conversão em biodiesel (metílico e etílico) empregando-se catalisadores heterogêneos do tipo óxidos mistos, oriundos da calcinação de HT's (450 °C)

Óxidos	Biodiesel Metílico	Biodiesel Etílico
OX/HT	75,6	57,2
OX/HT-Ca 10%	55,9	76,0
OX/HT-Cu 10%	51,0	55,4
OX/HT-Fe 10%	67,8	69,0
OX/HT-Zn 10%	74,7	62,3
OX/HT-Ca 50%	37,2	49,0
OX/HT-Cu 50%	58,1	43,2
OX/HT-Fe 50%	25,1	50,7
OX/HT-Zn 50%	56,8	81,7
OX/HT-Ca 100%	17,6	14,6
OX/HT-Cu 100%	75,7	83,1
OX/HT-Fe 100%	48,9	47,6
OX/HT-Zn 100%	20,0	29,2
OX/HT/Sac	62,9	76,1
OX/HT/Sac-Ca 10%	73,6	73,1
OX/HT/Sac-Cu 10%	72,3	91,7
OX/HT/Sac-Fe 10%	72,3	39,7
OX/HT/Sac-Zn 10%	67,3	91,2
OX/HT/Sac-Ca 50%	43,0	37,9
OX/HT/Sac-Cu 50%	19,8	46,3
OX/HT/Sac-Fe 50%	69,0	45,0
OX/HT/Sac-Zn 50%	33,9	15,3
OX/HT/Sac-Ca 100%	57,3	23,4
OX/HT/Sac-Cu 100%	41,8	64,7
OX/HT/Sac-Fe 100%	59,8	64,9
OX/HT/Sac-Zn 100%	97,9	35,5

Fonte: (Próprio autor)

Considera-se que a cromatografia é uma técnica bastante eficiente para avaliar se a conversão em ésteres, foi completa e conseqüentemente, se houve a produção de biodiesel. Desta forma, o biodiesel segue a norma européia EN 1403 que exige teor de ésteres acima de 96,5 %.

Os resultados apresentam valores de conversão promissores, principalmente para a rota etflica e metflica, reconhecida como a mais problemática. Em média, os materiais preparados em meio à sacarose apresentaram melhores atividades, notadamente com íons Cu e Zn.

Em condições idênticas, aplicando apenas a rota etflica, Coelho (2016) observou conversões entre 17,3 - 61,3 % para os óxidos provenientes de HT's com os cátions Mg, Fe, Al e Zn; entre 28 - 51,4 % com os mesmos íons de metais, mas na presença da sacarose, e entre 59,2 - 85,4, quando amido foi empregado na condição de biomolde. Xie et al. (2006a) empregando hidrotalcitas calcinadas a diversas temperaturas (300 -1000 °C), condições reacionais: razão metanol/óleo = 15:1; catalisador = 7,5 %, t = 9 h, sob refluxo, obteve 66% como o melhor rendimento.

4.8.1 Resultados do Reuso do Catalisador

A capacidade catalítica de ambos os óxidos foi reduzida após cada ciclo de reuso. Empregando o óxido com sacarose Zn 100%, o rendimento catalítico foi aproximadamente 35% menor no primeiro reuso em relação ao rendimento inicial, enquanto que o óxido sem sacarose Zn 50% e Cu 100% perdeu aproximadamente 42% de sua atividade. Ao final do terceiro reuso ambos os óxidos perderam aproximadamente 56% de suas capacidades catalíticas iniciais. Apresentados na tabela 16.

Tabela 16. Rendimento de Biodiesel após o Reuso.

Amostra óxido + SACAROSE	Rendimento Biodiesel (%) Etflico	Rendimento Biodiesel (%) Etflico 1º REUSO	Rendimento Biodiesel (%) Etflico 2º REUSO	Rendimento Biodiesel (%) Etflico 3º REUSO
Zn 100%	97,9	63,6	54,0	43,1
Amostra óxido	Rendimento Biodiesel (%) Metflico	Rendimento Biodiesel (%) Metflico 1º REUSO	Rendimento Biodiesel (%) Metflico 2º REUSO	Rendimento Biodiesel (%) Metflico 3º REUSO
Zn 50%	81,7	52,1	47,3	44,6
Cu 100%	83,1	47,6	44,8	32,4

Em comparação com Mancini (2017) observa-se que foram constatados resultados inferiores de rendimento catalítico aproximadamente com 18% no primeiro reuso, e 10% no segundo reuso ao final do processo catalítico teve 30% das suas capacidades catalíticas iniciais.

5. CONCLUSÃO

- ❖ Análises de composição (ICPE, WDXRF, EDX) mostraram que os cátions precursores (Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) estavam presentes nas respectivas estruturas e que, a julgar pelos resultados de DRX, não formaram fases segregadas.
- ❖ Isto significa que as condições empregadas nas sínteses levaram, de fato, a formação de estruturas tipo hidrotalcitas (HT), ou hidróxidos duplos lamelares (HDL's).
- ❖ As estruturas foram também confirmadas por infravermelho e TGA, cujas transições vibracionais e perdas de massa, mostraram-se característicos para estes materiais.
- ❖ A sacarose foi empregada como agente direcionador da estrutura, e a sua presença durante a síntese conduziu à formação de estruturas de maior área específica superficial (BET).
- ❖ A investigação sobre a atividade catalítica dos óxidos mistos derivados das hidrotalcitas preparadas mostrou que os resultados foram promissores, com taxas de conversão, para alguns catalisadores (91,2%; 91,7% pela rota etílica e 97,9% pela rota metílica), superiores às relatadas na literatura para transesterificação de óleos vegetais.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, F.M. Processo de fabricação do açúcar. Editora Universitária UFPE – Recife, PE, 2011. 273 p.

ALMERINDO, G. I. et al. Catalisador Heterogêneo MgO obtido por diferentes métodos para a produção de biodiesel - Rota Ética. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2007, Anais... Brasília. II Congresso Brasileiro da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007.

AMBROGI, V.; PERIOLI, L.; NOCCHETTI, M.; LATTERINI, L.; PAGANO, C.; MASSETTI, E.; ROSSI, C.; J. Phys. Chem. Solids 2012, 73, 94.

AOAC. Official Methods of Analysis of AOAC International - Method 985.01. 16th ed. Gaithersburg: Association of official Analytical chemists; 1995.

ARMOR, J.N. Catalytic solutions to reduce pollutants. Catalysis Today, v.38, p. 163-167, 1997

BAIL, A. et al. Uso de diferentes sólidos inorgânicos como catalisadores heterogêneos de reações de transesterificação. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, v. 2, 2007, Brasília, DF: Resumos do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Brasília, DF: ABIPTI, 2007. v. 1.

BENEDICTTO, G. N. P.; SOTELO, R. M.; COSTA, B. O. D.; FETTER, G.; BASALDELLA, E. I. Potassium-containing hydroxylated hydrotalcite as efficient catalyst for the transesterification of sunflower oil. J Mater Sci, v. 53, p. 12828–12836, 2018

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

BIRJEGA, R.; PAVEL, O. D.; COSTENTIN, G.; CHE, M.; ANGELESCU, E.; Appl. Catal., A. 2005, 288, 185.

BOSCOLO, M. SUCROQUÍMICA: SÍNTESE E POTENCIALIDADES DE APLICAÇÕES DE ALGUNS DERIVADOS QUÍMICOS DE SACAROSE. *Quim. Nova*, Vol. 26, No. 6, 906-912, 2003

CANAKCI, M., VAN GERPEN, J. Biodiesel Production Via Acid Catalysis. Published by the American Society of Agricultural and Biological Engineers, 42, 1203-1210, 1999

CANTRELL, D. G.; LISA J. GILLIE, ADAM F LEE, KAREN WILSON. Structure-Reactivity Correlations in MgAL hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. *Applied Catal. A general*. v.287, p.183-190, 2005.

CAVANI, F; TRIFIRO, F. VACARI, A. Hydrotalcite-type anion clay: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, V 11, p173-301,1991.

CHAGAS, L. H.; FARIAS, S. B. P.; LEITÃO, A. A.; DINIZ, R.; CHIARO, S. S. X.; SPEZIALI, N. L.; ABREU, H. A.; MUSSEL, W. N. Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese. *Química Nova*, v. 35, n. 6, p. 1112-1117. 2012.

COELHO, A., PERRONE. O M., GOMES, E., SILVA, R. BOSCOLO M., Mixed metal oxides from sucrose and cornstarch templated hidrotalcite-like LDHs as catalysts for ethyl biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A: General*. p. 32-39, 2017

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

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

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

CROSBY SERGIO, DOANH TRAN, DAVID COCKE, EL-SHAZLY M. DURAIA, GARY W. BEALL. Effect of Isomorphous Substitution on the Thermal Decomposition Mechanism of Hydrotalcites. *Materials* (2014), 7, 7048-7058.

CUNHA, M. V. P. O. ; J. A. M. Corrêa. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha. *Cerâmica* 57 (2011) 85-93.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E.; *Energy Fuels* 2008, 22, 207.

FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L.; GOUVEIA, D. X.; SOUZA FILHO, A. G.; PAIVA, J. A. C.; MENDES FILHO, J. Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg–Fe-based hydrotalcite compounds. *Journal of Solid State Chemistry*. v. 177, ed. 9, p. 3058–3069. 2004.

GAMA P. E. ; LACHTERA E. R.; GILA R. A. S. S.; COELHO A. V.; SIDIA I. A.; POUBELA R. L.; JUNIOR A. DA C. F.; SOUZA A. L. F. (2015) Caracterização e atividade catalítica de K₂CO₃/Al₂O₃ na transesterificação do óleo de girassol com aquecimento convencional e micro-ondas. *Química Nova*, 38 - 2, 185-190. 2015.

GUEBARA, P.F., Óxidos derivados de hidromagnesita e Hidrotalcitas modificads como catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel etílico. Dissertação de Mestrado. UNESP de São Jose do Rio Preto, SP, 2016.

GUSMÃO, K.B, PERGHERB. S. B. C., SANTOS, E. N. DOS. Um Panorama da Catálise no Brasil nos Últimos 40 Anos. *Quim. Nova*, Vol. 40, No. 6, 650-655, 2017.

HÁJEK, M. *et al.* Transesterification of rapeseed oil by Mg–Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio. *Chemical Engineering Journal*.v.263.p.160–167.2015

HAN, S.; HOU, W.; ZHANG, C.; SUN, D.; HUANG, X.; WANG, G. Structure and the point of zero charge of magnesium aluminium hydroxide. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. v. 94, ed. 7, p. 915-918. 1998.

HELWANI, Z., OTHMAN M.R., AZIZ, N., FERNANDO, W.J.N., KIM, C. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology*. N. 90., P. 1502–1514, 2009.

KLEIN, C.; HURLBUT, J. C. S. *Manual of mineralogy*. 21^a ed. John Wiley & Sons, New York, 1993.

-
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual de Biodiesel, 1a. ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2006.
- KUSTROWSKI, P.; CHMIELARZ, L.; BOZEK, E.; SAWALHA, M.; ROESSNER, F.; *MATER. Res. Bull.* 2003, 39, 263
- LOSSAU, S.; FISCHER, G.; TRAMBEREND, S.; VELTHUIZEN, H.; KLEINSCHMIT, B.; SCHOMÄCKER, R. Brazil's current and future land balances: Is there residual land for bioenergy production *Biomass and Bioenergy* 2015, 81, 452.
- MANCINI, M.; COELHO, A.; PERRONE, O. M.; BOSCOLO, M. óxidos metálicos derivados de materiais tipo hidrotalcitas contendo Ga³⁺ como catalisadores para síntese de biodiesel etílico. *Quim. Nova*, Vol. 40, No. 5, 528-533, 2017
- MANRÍQUEZ, M. E; J. G. HERNANDES-CORTEZ; J. A WANG; L.F. CHEN, A. ZUNIGA-MORENO, R. GOMES. Synthesis of transition metal doped lamellar double hydroxides as base catalysts for acetone aldol condensation. *Applied Clay Science* 118 (2015) 188-194.
- MENEGETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A.; *Rev. Virtual Quim.* 2013, 5, 63.
- MORENO, H. M.J., M.A. Ulibarri, J.L. Rendon, C.J. Serna. *Phys Chem. Miner* 12 (1985) 34-38.
- NAIME FILHO, J. F. Adsorção de colato em hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio. Dissertação (Mestrado em Ciências). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto. 2009.
- NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed., Wiley: New York, 1997.
- NAVARRETE, M. E. C. Preparação, caracterização e propriedades catalíticas de hidrotalcitas mgalcr calcinadas na conversão de etanol. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, 2007.

OKURA, P. K.; MALFATTI-GASPERINIB, A. A.; VICENTEC, A. A.; CUNHA, R. L. . Lecithin and phytosterols-based mixtures as hybrid structuring agents in different organic phases. *Food Research International*, v.11, p . 168 - 177, 2018.

PARKER, K. J. Em *Encyclopedia Of Chemical Technology*; 3rd ed., Grayson, M., ed.; John Wiley & Sons: New York, 1981, vol. 21

PILLAY, A; MOLKI, A; ELKADI, M; MANUEL, J; BOJANAMPATI, S; KHAN, M; STEPHEN, S. Real-Time Study of Noxious Gas Emissions and Combustion Efficiency of Blended Mixtures of Neem Biodiesel and Petrodiesel. *SUSTAINABILITY*. 5, 2098-2107, 2013.

PINTO, A. C. et al. Biodiesel: An Overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 6b, p. 1113-1130, 2005.

PRADO L. D., HELVÉCIO VINÍCIUS A. ROCHA, Estado Sólido na Indústria Farmacêutica: Uma Breve Revisão, *Revista Virtual de Química*, Volume 7, Número 6, 2015.

PREN 14103. Fat And Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (fame) - Determination of Ester and Linolenic Acid Methyl Ester Content. European Standards Adopted International Standard: 01/707542 DC Identical DIN EN 14103 (2003-10) Identical (EN).2001.

PRINETTO, F. GHIOTT G. , GRAFFIN, P. TICHIT, D. Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparion with co-precipitated samples. *Microporus Mater* 39 , 229-247. 2000.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA. M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis *Rev. Virtual Quim.*, 2017, 317-369.

REFAAT, A. A. Biodiesel production using solid metal oxide catalysts. *INT. J. ENVIRON. SCI. TECH.* 8, 203-221, 2011.

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

ROY, A.; FORANO, C.; EL MALKI, K., BESSE, J. P. Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry. OCCELLI, M. L., ROBSON, H. E. Van Nostrand Reinhold: New York, 1992.

SALOMÃO R., L. F. AMARAL, V. C. PANDOLFELLI, “Adição de cimento de aluminato de cálcio e seus efeitos na hidratação do óxido de magnésio (MgO)” *Cerâmica* 56, 338 (2010) 134-139.

SHARMA, S.V. ;KUSHWAHA, P.K.; SRIVASTAVA, V.K.; BHATT, S.D.; JASRA, R.V.-
Ind. Eng Chem. Res 46 4856-4865.2007

SILVA, A. P.; SANTINI, I.; BRASIL, M. CATÁLISE HETEROGÊNEA: USO DE CATALISADORES NAS REAÇÕES QUÍMICAS, Anuário de Pesquisa e Extensão UNOESC Videira, 2018.

STANIMIROVA, T. KIROV G. Cation composition during recrystallization of layered double hydroxides from Mixed (Mg,Al) oxides. *Applied Clay Science* 22 (2003) 295-301.

SUN MINGMING; YUXIN XIAO, LIN ZHANG, XUE GAO, WENBAO YAN, DONGMING WANG, JIXIN SU. High uptake of Cu^{2+} , Zn^{2+} or Ni^{2+} on calcined MgAl hydroxides from aqueous solutions: Changing Adsorbent structures. *Chemical Engineering Journal* 272 (2015) 17-27.

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

WANG SHAN-LI, PAI-CHENG WANG. IN situ XRD and ATR-FTIR study on the molecular orientation of interlayer nitrate in Mg/Al-Layered double hydroxides in water. *Colloids and Surface A*: 292 (2007) 131-138.

WANG, SH; WANG, YB; DAI, YM; JEHNG, JM. Preparation and characterization of hydrotalcite-like compounds containing transition metal as a solid base catalyst for the transesterification. *APPLIED CATALYSIS A-GENERAL* 439, 135-141, 2012.

WEI, Y.; PARMENTIER, T. E.; JONG, K. P.; ZECEVIC, J. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 7234-7261.

XIE W.; Li H. J. *Mol. Catal. A: Chem.* v. 255, p.1-9, 2006a.

XIE W.; PENG, H.; CHEN, L. Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. *J. Mol. Catal. A: Chem.* v. 246, p.24-32, 2006b.

YANG K., L. YAN , Y YANG, S YU, R SHAN, H YU, B ZHU, B DU. Adsorptive removal of phosphate by Mg-Al and Zn-Al Layered double Hydroxide: Kinetics Isoterm and Mechanisms, *Sep. Purif. Technol.* 124 (2014) 36-42.

ZHANG, J., CHEN, S., YANG, R., YAN, Y. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst *Fuel*, V. 89, N.10, P. 2939-2944, 2010.

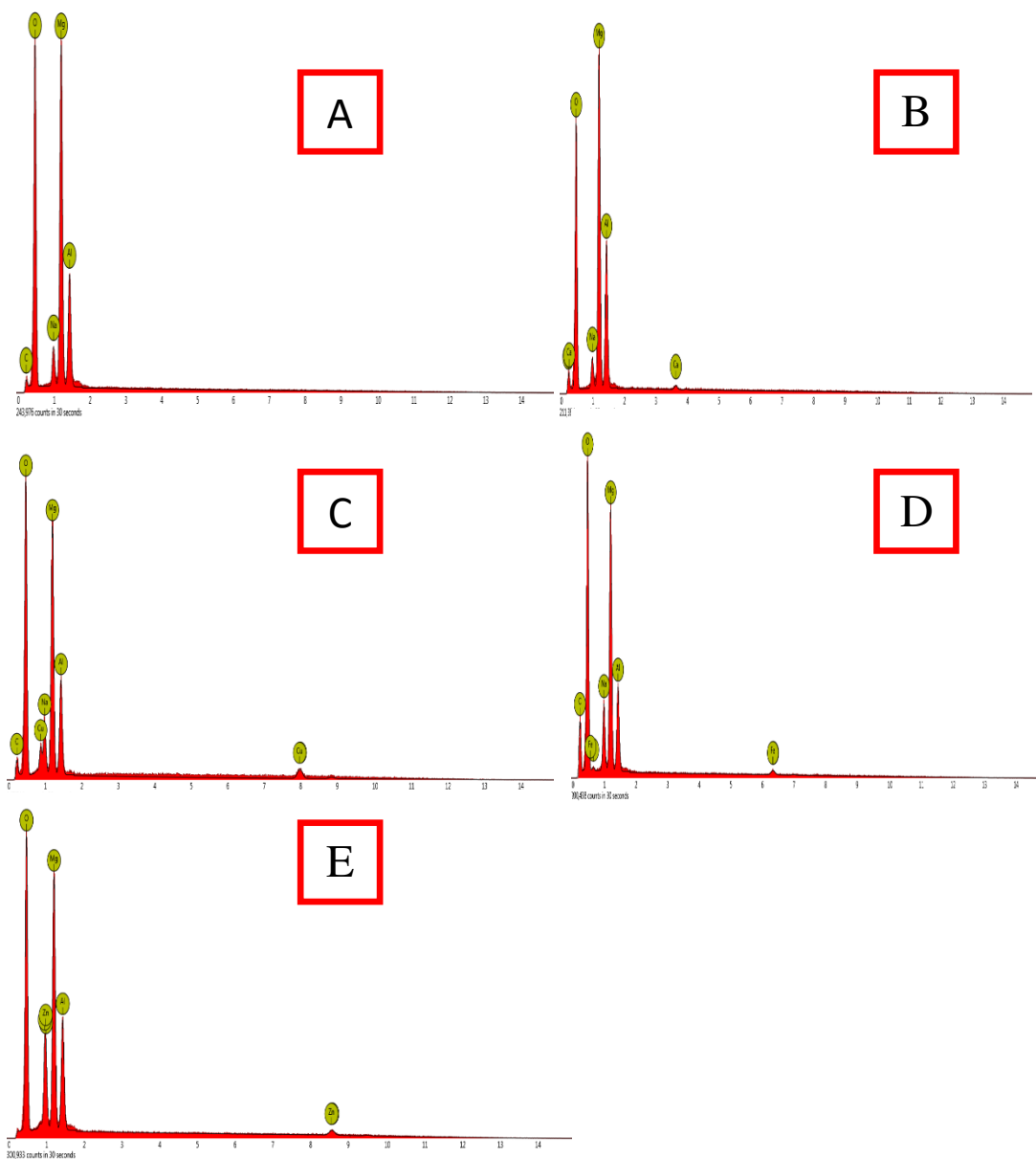
Apêndice

Apêndice 1. Composição química (m %) da Hidrotalcita (HT) por fluorescência de Raios-X.

Amostra (HT)	Valor (%)
O	41,57
Mg	40,93
Al	15,03
Na	1,04
Fe	0,68
Cr	0,31
Si	0,22
S	0,14
Cl	0,12
Mn	0,02
Cu	0,02
Zn	0,01

(Fonte: Próprio Autor)

Apêndice 2. Espectros de EDS para as superfícies das hidrotalcitas (A) HT; (B) HT-Ca; (C) HT-Cu; (D) HT-Fe e (E) HT-Zn.



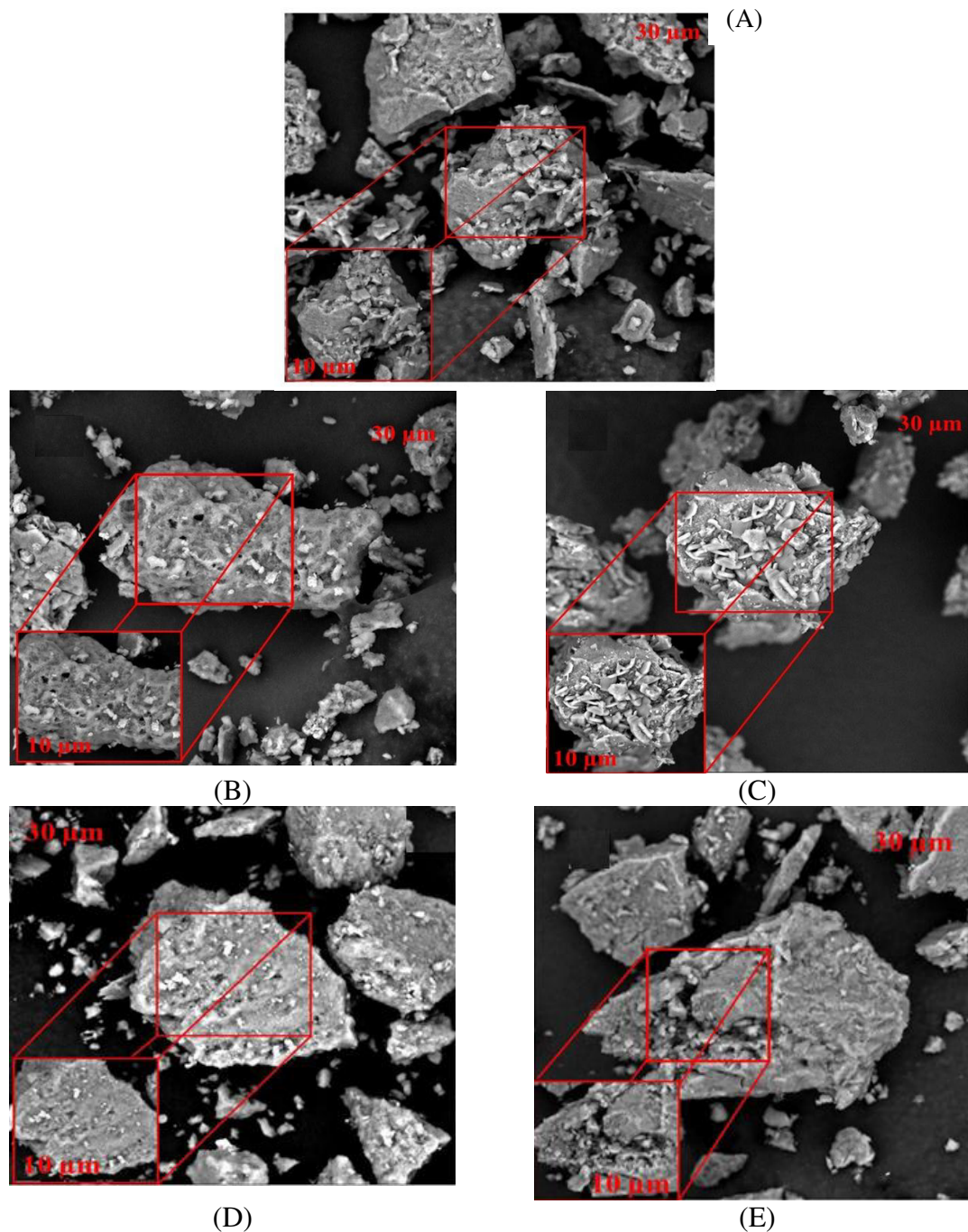
Fonte: (Próprio autor)

Apêndice 3. Percentuais atômicos dos elementos constituintes das hidrotalcitas HT preparadas na ausência e presença da sacarose por Análise Dispersiva de Raios-X (EDX).

Amostras	O%	Mg%	Al%	Na%	C%	Ca%	Cu%	Fe%	Zn%
HT	68,4	19,9	6,5	1,2	-	-	-	-	-
HT-Ca 10%	65,2	22,0	9,0	1,4	-	0,5	-	-	-
HT-Cu 10%	60,8	18,8	8,5	3,0	-	-	3,6	-	-
HT-Fe 10%	65,8	22,8	6,8	1,7	-	-	-	1,0	-
HT-Zn 10%	63,0	17,4	6,7	8,0	-	-	-	-	2,2
HT-Sac	62,0	24,3	8,5	4,5	0,6	-	-	-	-
HT/Sac-Ca10%	58,1	24,8	11,5	3,7	1,7	0,2	-	-	-
HT/Sac-Cu10%	58,7	22,1	7,9	7,5	1,5	-	2,4	-	-
HT/Sac-Fe10%	59,3	21,0	6,5	8,1	4,6	-	-	0,5	-
HT/Sac-Zn10%	55,8	21,9	8,8	12,0	-	-	-	-	1,5

(Fonte: Próprio Autor)

Apêndice 4. Micrografias das hidrotalcitas (A) HT; (B) HT-Ca; (C) HT-Cu; (D) HT-Fe e (E) HT-Zn preparadas na ausência da sacarose. Nível de magnificação: 4000x



Fonte: (Próprio autor)