



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Ricardo Santório

Catalisadores à base de Mg/La e de Al/La para a produção de biodiesel a partir de óleos refinados e ácidos

Rio de Janeiro

2013

Ricardo Santório

Catalisadores à base de Mg/La e de Al/La para a produção de biodiesel a partir de óleos refinados e ácidos

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadoras: Prof^ª. Dr^ª. Cristiane Assumpção Henriques

Dr^ª. Claudia de Oliveira Veloso

Rio de Janeiro

2013

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

S237

Santório, Ricardo.

Catalisadores à base de Mg/La e de Al/La para a produção de biodiesel a partir de óleos refinados e ácidos. / Ricardo Santório. - 2013.

124 f.

Orientador: Cristiane Assumpção Henriques.

Orientador: Claudia de Oliveira Veloso.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Biodiesel - Teses. 2. Catálise heterogênea – Teses. 3. Esterificação (Química) – Teses. 4. Transesterificação – Teses. I. Henriques, Cristiane Henriques. II. Veloso, Claudia de Oliveira. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 662.756.3

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Ricardo Santório

Catalisadores à base de Mg/La e de Al/La para a produção de biodiesel a partir de óleos refinados e ácidos

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovado em 29 de Abril de 2013

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Cristiane Assumpção Henriques (Orientadora)
Instituto de Química - UERJ

Dr^a. Claudia de Oliveira Veloso (Orientadora)
Instituto de Química - UERJ

Prof^a. Dr^a. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza
Escola de Química - UFRJ

Prof^a. Dr^a. Fatima Maria Zanon Zotin
Instituto de Química - UERJ

Dr. Alexandre Carlos Camacho Rodrigues
Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis

Rio de Janeiro

2013

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação de mestrado aos meus pais que me apoiaram nos momentos mais difíceis da minha vida, a minha namorada que esteve ao meu lado e nunca mediu esforços para me ajudar, aos meus professores que me ensinaram que por mais que achamos que o nosso conhecimento já está bem profundo, estamos enganados pois o conhecimento é algo que está sempre se renovando.

Obrigado por tudo!

AGRADECIMENTOS

A Deus por mais esta oportunidade em minha vida e por sempre estar ao meu lado.

Aos meus familiares, em especial aos meus pais pelo apoio, dedicação, oração e compreensão.

A minha namorada Camilla por sempre estar ao meu lado, compartilhando momentos difíceis e felizes, sempre me apoiando e ajudando.

A Prof.^aDra. Cristiane Assumpção Henriques e a Prof.^aDra. Cláudia de Oliveira Veloso pela sabedoria, amizade, paciência, compreensão e orientação concedidas.

A todos meus colegas de laboratório, por dividirem momentos felizes ao longo dessa dissertação.

A Dra Fabiana Teixeira Mendes pelas análises por espectrometria de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), realizadas no laboratório do Centro de Caracterização em Nanotecnologia (CENANO) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

A Isabelle da Rocha Mesquita (LCC/PPGEQ) pela realização das análises por difratometria de raios X (DRX) e pela caracterização textural dos catalisadores.

Ao Diego Barros (LEAM/PPGEQ) pela realização das análises por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP/OES).

Agradecimento especial à Paula Moraes Veiga pela paciência e colaboração no início de minhas atividades experimentais.

Agradecimento especial ao Marco Antonio da Rocha Coelho, secretário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UERJ pela amizade, ajuda e por ser um “paizão” nessa nova experiência em minha vida na cidade do Rio de Janeiro.

Aos meus amigos do Guanabara Rugby Clube, pelo incentivo e por proporcionarem momentos de lazer, música, descontração e principalmente pelo apoio que me deram neste momento minha vida.

RESUMO

SANTÓRIO, Ricardo. *Catalisadores à base de Mg/La e de Al/La para a produção de biodiesel a partir de óleos refinados e ácidos*. Brasil. 2013. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

A crescente preocupação com a preservação do meio ambiente aliada às perspectivas de esgotamento das fontes de energia obtidas dos combustíveis fósseis tem impulsionado a indústria a desenvolver combustíveis alternativos a partir de recursos renováveis e processos ambientalmente não agressivos. O biodiesel, uma mistura de ésteres de ácidos graxos obtida pela transesterificação catalítica de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol) é um combustível alternativo importante, pelo fato das suas propriedades (índice de cetano, conteúdo energético e viscosidade) serem similares às do diesel obtido a partir do petróleo. No presente trabalho, a transesterificação do óleo de soja com metanol para a produção de biodiesel foi estudada em presença de catalisadores sólidos à base de Mg/La e Al/La com propriedades ácido-básicas. Catalisadores de Mg/La com uma relação molar Mg/La igual a 9:1 foram preparados por coprecipitação utilizando três métodos que se diferenciavam quanto ao tipo de agente precipitante e a temperatura de calcinação. O catalisador preparado com $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ como agente precipitante e calcinado a 450 °C apresentou as melhores características físico-químicas e catalíticas. Catalisadores à base de Mg/La e Al/La com diferentes composições químicas foram sintetizados nas condições de preparo selecionadas. O comportamento catalítico destes materiais foi investigado frente à reação de transesterificação do óleo de soja com metanol. O catalisador de Al/La com uma relação molar Al/La igual a 9:1 mostrou o melhor desempenho catalítico (rendimento em ésteres metílicos igual a 84 % a 180 °C) e pode ser reutilizado por pelo menos três ciclos de reação. Também foram realizados testes catalíticos na presença do óleo de soja com 10 % de ácido oleico verificando-se que os catalisadores utilizados possuem sítios capazes de catalisar as reações de transesterificação e esterificação.

Palavras-chave: Biodiesel. Transesterificação, Catalisadores de Mg/La. Catalisadores de Al/La. Esterificação. Óleo ácido.

ABSTRACT

SANTÓRIO, Ricardo. *Mg/La and Al/La catalysts for the production of biodiesel from refined and acids oils*. 2013. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

The growing concern for environmental preservation combined with the possibility of depletion of energy obtained from fossil fuels has driven industry to develop alternative fuels from renewable resources and environmentally non-aggressive processes. Biodiesel, a mixture of fatty acid esters obtained by catalytic transesterification of vegetable oils with short chain alcohols (methanol or ethanol) is an important alternative fuel, because of its properties (cetane number, energy content and viscosity) are similar to diesel derived from oil. In this study, the transesterification of soybean oil with methanol to produce biodiesel was studied in the presence of solid catalysts based on Mg/Al and Al/La with acid-base properties. Catalysts containing Mg/La with an Mg/La molar ratio equal to 9:1 were prepared by coprecipitation using three methods that differed according to precipitant type, and calcination temperature. The catalyst prepared with $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ as precipitating agent and calcined at 450 °C presented the best physico-chemical and catalytic properties. Catalysts based on Mg/Al and Al/La with different chemical compositions were synthesized under the selected conditions of preparation. The catalytic behavior of these materials was investigated by transesterification reaction of soybean oil with methanol. The Al,La-catalyst with an Al/La molar ratio equal to 9:1 showed the best catalytic performance (fatty acid methyl esters yield equal to 84 % at 180 °C) and can be reused for at least three reaction cycles. Catalytic tests were also carried on in the presence of soybean oil containing 10 % of oleic acid. It was verified that the catalysts used have sites capable of catalyzing esterification and transesterification reactions.

Keywords: Biodiesel. Transesterification. Mg/La catalysts. Al/La catalysts. Esterification. Acid oils.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Representação das contribuições financeiras dos principais parâmetros na produção do biodiesel.....	22
Figura 2-	Capacidade Instalada de produção de Biodiesel no Brasil. Fonte: Ministério de Minas e Energia - Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis do mês de dezembro de 2012.....	25
Figura 3-	Reação de transesterificação entre um triglicerídeo e um álcool.....	26
Figura 4-	Etapas do processo de transesterificação.....	26
Figura 5-	Representação esquemática da produção de biodiesel.....	27
Figura 6-	Classificação dos catalisadores.....	32
Figura 7-	Difratogramas de raios X das amostras de Mg/La 9:1 sem calcinar (precursores) preparadas pelos métodos 1 (uréia) (a), 2 (NaOH/Na ₂ CO ₃) (b) e 3 ((NH ₄) ₂ CO ₃ /NH ₄ OH) (c). ([La ₂ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ .H ₂ O; ([fase Mg(OH) ₂	55
Figura 8-	Difratogramas de raios X das amostras de Mg/La 9:1 calcinadas a 450°C preparadas pelos métodos 1 (uréia) (a), 2 (NaOH/Na ₂ CO ₃) (b) e 3 ((NH ₄) ₂ CO ₃ /NH ₄ OH) (c). ([fase MgO.....	57
Figura 9-	Difratogramas de raios X das amostras de Mg/La 9:1 calcinadas a 750°C preparadas pelos métodos 1 (uréia) (a), 2 (NaOH/Na ₂ CO ₃) (b) e 3 ((NH ₄) ₂ CO ₃ /NH ₄ OH) (c). ([fase La ₂ O ₃	57
Figura 10-	Isotermas de fisissorção de N ₂ e distribuição de tamanho de poros das amostras de Mg/La 9:1 calcinadas a 450°C preparadas pelos métodos 1 (uréia), 2 (NaOH/Na ₂ CO ₃) e 3 ((NH ₄) ₂ CO ₃ /NH ₄ OH)	58
Figura 11-	Isotermas de fisissorção de N ₂ e distribuição de tamanho de poros das amostras de Mg/La 9:1 calcinadas a 750°C preparadas pelos métodos 1 (uréia), 2 (NaOH/Na ₂ CO ₃) e 3 ((NH ₄) ₂ CO ₃ /NH ₄ OH).....	60
Figura 12-	Resultados de densidade de sítios básicos medida através da titulação dos sólidos, calcinados a 450 e 750°C, com ácido benzoico na presença do indicador fenolftaleína.....	62
Figura 13-	Esquema da reação estudada.....	63
Figura 14-	Rendimento em ésteres metílicos obtidos com os catalisadores Mg/La	

	9:1 calcinados a 450°C e a 750°C preparados pelos métodos 1 (ureia), 2 (NaOH/Na ₂ CO ₃) e 3 ((NH ₄) ₂ CO ₃ /NH ₄ OH). (RCH ₃ OH/óleo = 45; T=200°C; t=4h).....	64
Figura 15-	Difratogramas de raios X dos precursores Mg/La preparados com diferentes composições nominais Mg/La (9:1, 1:1 e 1:9). ([La ₂ O(CO ₃) ₂ .H ₂ O.....	67
Figura 16-	Difratogramas de raios X das amostras de Mg/La (9:1, 1:1 e 1:9) calcinadas a 450°C. ([MgO.....	68
Figura 17-	Isotermas de fisissorção de N ₂ e distribuição de tamanho de poros das amostras Mg/La 9:1; Mg/La 1:1 e Mg/La 1:9 calcinadas a 450°C.....	69
Figura 18-	Resultados de densidade de sítios básicos das amostras Mg/La medida através da titulação dos sólidos com ácido benzoico na presença de indicadores de Hammett.....	71
Figura 19-	Perfis de dessorção de CO ₂ à temperatura programada para os catalisadores Mg/La com diferentes razões molares Mg/La.....	72
Figura 20-	Rotas reacionais para a transformação do 2-propanol (GERVASINI et al. 1997). A, acetona, P, propeno, DIE, éter isopropílico, H ⁺ , sítio ácido de Brønsted; Aδ ⁺ , sítio ácido de Lewis; :B, sítio básico; m, f, F, indica sítios médios,fracos e fortes.....	73
Figura 21-	Conversão de 2-propanol em função do tempo de reação para os catalisadores da série Mg/La.....	74
Figura 22-	Seletividade a acetona (AC) e a propeno (PP) em função do tempo de reação na transformação do 2-propanol sobre os catalisadores da série Mg/La.....	74
Figura 23-	Efeito da relação molar Mg/La e da temperatura de reação sobre o rendimento em ésteres metílicos. Relação molar metanol/óleo 45:1, 5% m/m de catalisador e tempo de reação = 4 h.....	77
Figura 24-	Difratogramas de raios X dos precursores de Al/La (9:1, 1:1 e 1:9). ([fase La ₂ O.(CO ₃) ₂ .H ₂ O; ([]).fase .Al ₂ O ₃	78
Figura 25-	Difratogramas de raios X das amostras Al/La 9:1, Al/La 1:1 e Al/La 1:9 calcinadas a 450 °C. ([]).fase .La ₂ O.....	79
Figura 26-	Isotermas de fisissorção de N ₂ e distribuição de tamanho de poros das	

	amostras de Al/La 9:1, Al/La 1:1 e Al/La 1:9 calcinadas a 450°C.....	80
Figura 27-	Espectros de O 1s, C 1s, Al 2p e La 3d para a amostra Al/La 9:1.....	82
Figura 28-	Espectros de O 1s, C 1s, Al 2p e La 3d para a amostra Al/La 1:9.....	83
Figura 29-	Concentração de sítios básicos nos catalisadores Al/La medida através da titulação com ácido benzoico na presença de indicadores de Hammett	85
Figura 30-	Perfis de dessorção de CO ₂ à temperatura programada para os catalisadores Al/La 9:1, Al:La 1:1 e Al/La 1:9.....	86
Figura 31-	Conversão de 2-propanol em função do tempo de reação para os catalisadores da série Al/La.....	87
Figura 32-	Seletividade a acetona (AC) e a propeno (PP) em função do tempo de reação na transformação do 2-propanol sobre os catalisadores da série Al/La.....	87
Figura 33-	Efeito da relação molar Al/La e da temperatura de reação sobre o rendimento em ésteres metílicos. Relação molar metanol/óleo 45:1, 5% m/m de catalisador e tempo de reação = 4 h.....	89
Figura 34-	Rendimento em ésteres metílicos obtidos para o catalisador Al/La 9:1 em três ciclos de reação sucessivos. T = 200 °C; concentração de catalisador = 5 % m/m, relação molar metanol/óleo de soja 45:1 e tempo de reação = 4 h.....	91
Figura 35-	Efeito da temperatura e da presença de ácidos graxos livres sobre o rendimento em ésteres metílicos para a reação catalisada por Mg/La 9:1..	93
Figura 36-	Efeito da temperatura e da presença de ácidos graxos livres sobre o rendimento em ésteres metílicos para a reação catalisada por Al/La 9:1...	94
Figura 37-	Difratograma de raios X da amostra Mg/La 9:1 (1).....	113
Figura 38-	Difratograma de raios X da amostra Mg/La 9:1 (1)-450.....	113
Figura 39-	Difratograma de raios X da amostra Mg/La 9:1 (1)-750.....	114
Figura 40-	Difratograma de raios X da amostra Mg/La 9:1 (2).....	114
Figura 41-	Difratograma de raios X da amostra Mg/La 9:1 (2)-450.....	115
Figura 42-	Difratograma de raios X da amostra Mg/La 9:1 (2)-750.....	115
Figura 43-	Difratograma de raios X da amostra Mg/La 9:1 (3)-450.....	116
Figura 44-	Difratograma de raios X da amostra Mg/La 9:1 (3)-750.....	116
Figura 45-	Difratograma de raios X da amostra Mg/La 1:9 (3).....	117
Figura 46-	Difratograma de raios X da amostra Mg/La 1:9 (3)-450.....	117

Figura 47-	Difratograma de raios X da amostra Al/La 9:1 (3).....	118
Figura 48-	Difratograma de raios X da amostra Al/La 1:1 (3).....	118
Figura 49-	Difratograma de raios X da amostra Al/La 1:1 (3)-450.....	119
Figura 50-	Difratograma de raios X da amostra Al/La 1:9 (3).....	119
Figura 51-	Difratograma de raios X da amostra Al/La 1:9 (3)-450.....	120
Figura 52-	Cromatograma para a amostra Al/La 9:1 para T=180 °C, relação molar metanol/óleo de soja = 45, concentração de catalisador = 5%, e tempo reacional de 4h.....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Propriedades do óleo diesel e do biodiesel.....	23
Tabela 2-	Composição de ácidos graxos no óleo de soja.....	30
Tabela 3-	Indicadores de Hammett utilizados para medidas de basicidade.....	51
Tabela 4-	Composição química dos compostos de Mg/La precursores.....	55
Tabela 5-	Caracterização textural dos catalisadores Mg/La 9:1.....	59
Tabela 6-	Concentração de íons lixiviados.....	61
Tabela 7-	Quantificação da lixiviação de espécies básicas.....	61
Tabela 8-	Composição química dos precursores de Mg/La.....	66
Tabela 9-	Características texturais dos catalisadores Mg/La.....	69
Tabela 10-	Quantificação da lixiviação de espécies básicas.....	70
Tabela 11-	Densidade de sítios básicos medida por TPD de CO ₂	71
Tabela 12-	Composição química dos precursores Al/La.....	77
Tabela 13-	Características texturais dos catalisadores Al/La.....	80
Tabela 14-	Composição química dos catalisadores Al/La.....	81
Tabela 15-	Energia de ligação para os espectros dos elementos Al 2p, La 3d, C 1s e O 1s para as amostras Al/La 9:1 e 1:9.....	83
Tabela 16-	Densidade de sítios básicos das amostras.....	85
Tabela 17-	Conversão do ácido oleico presente no óleo ácido.....	92
Tabela 18-	Teor de ácido oleico residual no biodiesel.....	94
Tabela 19-	Especificação do biodiesel.....	109
Tabela 20-	Estruturas cristalinas.....	112

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	16
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
1.1	Biodiesel	20
1.1.1	<u>Características físico-químicas do biodiesel</u>	23
1.1.2	<u>Panorama mundial e nacional</u>	24
1.2	Produção do biodiesel	25
1.3	Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel via transesterificação	28
1.3.1	<u>Óleos Vegetais</u>	29
1.3.2	<u>Álcool</u>	30
1.4	Catalisadores	31
1.4.1	<u>Catalisadores homogêneos básicos</u>	33
1.4.2	<u>Catalisadores Heterogêneos Básicos</u>	34
1.4.3	<u>Considerações sobre o preparo de catalisadores à base de óxidos metálicos e seus derivados</u>	40
1.5	Produção comercial de biodiesel com catalisadores heterogêneos	42
2	MATERIAIS E MÉTODOS	42
2.1	Reagentes	42
2.1.1	<u>Preparação dos catalisadores</u>	42
2.1.2	<u>Testes catalíticos</u>	42
2.2	Catalisadores	43
2.2.1	<u>Investigação da metodologia de preparação</u>	43
2.2.1.1	Preparo dos precursores.....	43
2.2.1.2	Tratamento térmico dos precursores.....	44
2.2.2	<u>Investigação da influência da composição química dos catalisadores</u>	44
2.3	Caracterização Físico-Química dos Catalisadores	45
2.3.1	<u>Espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP/OES)</u>	45
2.3.2	<u>Difratometria de raios X (DRX)</u>	45
2.3.3	<u>Análise textural</u>	46

2.3.4	<u>Espectroscopia fotoeletrônica de raios X</u>	47
2.3.5	<u>Avaliação da lixiviação de espécies básicas e de íons metálicos</u>	48
2.4	Caracterização das Propriedades Básicas	48
2.4.1	<u>Dessorção de CO₂ à temperatura programada (TPD</u> <u>CO₂)</u>	48
2.4.2	<u>Transformação do 2-Propanol</u>	49
2.4.3	<u>Análises qualitativa e quantitativa utilizando indicadores de Hammett</u>	50
2.5	Avaliação Catalítica	51
2.5.1	<u>Testes catalíticos com óleo refinado</u>	51
2.5.2	<u>Testes catalíticos utilizando carga ácida modelo</u>	52
2.5.3	<u>Reuso dos catalisadores</u>	52
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
3.1	Investigação de metodologia de preparo	54
3.1.1	<u>Caracterização físico-química</u>	54
3.1.1.1	Análise química.....	54
3.1.1.2	Difratometria de raios X.....	55
3.1.1.3	Caracterização textural.....	58
3.1.1.4	Avaliação da lixiviação de íons metálicos e de espécies básicas.....	60
3.1.2	<u>Caracterização das propriedades básicas com indicadores de Hammett</u>	62
3.1.3	<u>Avaliação Catalítica</u>	63
3.1.4	<u>Conclusões parciais</u>	65
3.2	Investigação da influência da composição química dos catalisadores	65
3.2.1	<u>Catalisadores à base de Mg e La</u>	66
3.2.1.1	Análise química.....	66
3.2.1.2	Difratometria de raios X.....	66
3.2.1.3	Análise textural.....	68
3.2.1.4	Avaliação da lixiviação de espécies básicas.....	70
3.2.1.5	Caracterização das propriedades básicas.....	70
3.2.1.5.1	Uso de indicadores de Hammett.....	70
3.2.1.5.2	Dessorção de CO ₂ à Temperatura Programada.....	71
3.2.1.5.3	Transformação do 2-Propanol.....	72
3.2.1.6	Avaliação Catalítica.....	75
3.2.2	<u>Catalisadores à base de Al e La</u>	77

3.2.2.1	Análise química.....	77
3.2.2.2	Difratometria de raios X.....	78
3.2.2.3	Análise textural.....	79
3.2.2.4	Espectrometria de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	81
3.2.2.5	Lixiviação de espécies básicas.....	84
3.2.2.6	Caracterização das propriedades básicas.....	84
3.2.2.6.1	Uso de indicadores de Hammett.....	84
3.2.2.6.2	Dessorção de CO ₂ à Temperatura Programada.....	85
3.2.2.6.3	Transformação do 2-Propanol.....	86
3.2.2.7	Avaliação Catalítica.....	88
3.2.2.8	Avaliação catalítica da reutilização do catalisador.....	90
3.2.3	<u>Avaliação parcial</u>	91
3.3	Investigação do uso de cargas ácidas na produção de biodiesel	92
	CONCLUSÕES	95
	REFERÊNCIAS	99
	APÊNDICE A - Especificação do biodiesel, segundo a resolução n.º 7 de 19/03/2008.....	109
	APÊNDICE B - Identificação das fases nos difratogramas de raios x.....	112
	APÊNDICE C – Cromatograma típico.....	121
	APÊNDICE D – Metodologias de cálculo.....	122

INTRODUÇÃO

O consumo de energia é fundamental para a sobrevivência da sociedade moderna, sendo primordial para a indústria, para a produção agrícola e para os meios de transporte. Grande parte da produção mundial de energia é derivada de combustíveis fósseis, cujas perspectivas são de esgotamento a médio ou longo prazos. Paralelamente, observa-se um aumento significativo na consciência pública sobre os potenciais impactos ambientais provocados pelas emissões dos gases de combustão gerados pelos combustíveis de origem fóssil (ENWEREMADU e MBARAWA, 2009). Assim, devido ao aumento na demanda de combustíveis convencionais e às preocupações com a preservação do meio ambiente, a busca de combustíveis renováveis e menos poluentes, como o biodiesel, vem recebendo atenção significativa.

A história dos biocombustíveis no Brasil teve início a partir de testes pioneiros realizados entre os anos de 1905 e 1925 com o álcool combustível. Em 1931, o governo brasileiro estabeleceu um decreto que obrigava a mistura de 5% de álcool na gasolina importada pelo país; sete anos depois, o decreto-lei nº 737 estendeu a obrigatoriedade da mistura de 5% de álcool também à gasolina produzida no Brasil. Na década de 1960, a descoberta de extensas reservas petrolíferas no Oriente Médio diminuiu o possível interesse mundial por biocombustíveis. Porém, com a primeira crise mundial do petróleo, em 1973, a procura por novas fontes de energia ressurgiu. Em 1975, o Brasil lançou o Programa Nacional do Álcool (Proálcool) – maior programa comercial de uso de biomassa para fins energéticos no mundo. Dois anos depois, o professor Expedito Parente, da Universidade Federal do Ceará, produziu biodiesel a partir do óleo de algodão e, em 1980, registrou a primeira patente mundial de biodiesel, hoje de domínio público. (PETROBRAS,2008)

O biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos graxos derivada da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol). A transesterificação ocorre em uma sequência de reações consecutivas e reversíveis. A primeira é a conversão dos triglicerídeos em diglicerídeos; em seguida, tem-se a conversão dos diglicerídeos em monoglicerídeos e, finalmente, a dos monoglicerídeos em glicerol. A cada etapa é produzida uma molécula de éster para cada uma de glicerídeo formado.

A reação de transesterificação química é realizada via catálise básica, em meio homogêneo ou heterogêneo, e é influenciada, principalmente, pelo tipo de álcool, pela razão molar óleo/álcool, pelo tipo e quantidade de catalisador e pela temperatura reacional. Tanto o

processo em meio homogêneo quanto aquele em meio heterogêneo apresenta, individualmente, vantagens e desvantagens que justificam um estudo detalhado para uma escolha adequada em função das prioridades técnicas e/ou econômicas envolvidas.

A tecnologia comercial mais empregada para a produção do biodiesel é a utilização de catalisadores homogêneos básicos, tais como os metóxidos ou hidróxidos de sódio ou potássio em solução metanólica, e que leva a uma conversão quase completa dos óleos vegetais em condições reacionais brandas. No entanto, na transesterificação alcalina em meio homogêneo, os triglicerídeos e o álcool devem ser anidros, já que a água promove uma saponificação parcial e o sabão formado consome o catalisador, reduzindo a eficiência catalítica além de causar um aumento da viscosidade, provocar a formação de gel e dificultar a etapa de separação do glicerol. Assim, o uso de tais catalisadores implica num processo de produção complexo, em função da necessidade de etapas de lavagem do produto com água para a remoção do excesso de catalisador e do glicerol, da ocorrência de reações de saponificação e da geração de resíduos tóxicos.

Deste modo, a substituição da rota homogênea pela heterogênea visa atender a uma demanda por processos químicos menos poluentes e mais seletivos, pois os processos heterogêneos oferecem inúmeras vantagens sobre os homogêneos clássicos, tais como pouca ou nenhuma corrosão; fácil separação; poucos problemas com rejeitos; fácil manuseio e possibilidade de reutilização. Além disso, o uso de catalisador heterogêneo minimiza os problemas relativos às etapas finais de purificação do biodiesel, pois reduz a ocorrência das reações indesejáveis de saponificação, permite uma simplificação e redução dos custos dos processos pela diminuição do número de operações associadas, além de poderem ser reutilizados e adaptados a processos contínuos em reatores de leito fixo.

Um outro problema relacionado ao uso dos catalisadores homogêneos básicos relaciona-se ao fato de apenas óleos vegetais refinados com teor inferior a 0,5% de ácidos graxos livres poderem ser utilizados, para evitar reações de saponificação que dificultam a separação do glicerol e diminuem o rendimento em biodiesel. Deste modo, o alto custo das matérias primas refinadas pode vir a dificultar a comercialização de futuras plantas de biodiesel, uma vez que o custo do óleo refinado constitui 70% do custo da produção de biodiesel (CHUAYPLOD E TRAKARNPRUK, 2009). Como uma alternativa para superar esta dificuldade, a utilização de matérias primas mais baratas, tais como óleos e gorduras não refinados, óleos resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais, além da borra ácida originada durante o refino de óleos vegetais, aparece como a melhor opção para reduzir o custo global de produção de biodiesel.

A dificuldade associada ao uso de catalisadores homogêneos alcalinos, inclusive com os óleos ácidos, vem aumentando o interesse no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, que sejam capazes de catalisar tanto a reação de transesterificação do óleo vegetal quanto a reação de esterificação do ácido graxo livre em uma única etapa (YAN et al.,2009; ENDALEW et al.,2011; SREEPRASANTHet al.,2009).Uma classe de materiais largamente empregada como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel é a dos óxidos mistos com propriedades ácidas e/ou básicas, que vêm sendo estudados na produção de biodiesel nos últimos anos (ENDALEW et al., 2011). Além de seu custo relativamente baixo, um outro aspecto importante destes materiais é a possibilidade das suas propriedades ácido-básicas serem ajustadas de modo que a presença de água ou de ácidos graxos livres no meio reacional não afete de modo adverso o rendimento da transesterificação.

No caso dos óxidos com propriedades básicas, um dos procedimentos mais utilizados na síntese desses materiais é a coprecipitação, na qual é utilizada uma solução básica como agente precipitante. Normalmente, emprega-se uma solução de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$, pois esta permite uma precipitação mais rápida. No entanto, há controvérsias a respeito de seu uso, uma vez que, não se pode descartar a presença de metais alcalinos residuais no catalisador, que podem ser lixiviados para o meio reacional, promovendo a reação em meio homogêneo e interferindona qualidade do produto final(FRAILE et al, 2010; TITTABUT e TRAKARNPRUK, 2008). Assim, a substituição da mistura $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ por outros agentes de precipitação visa evitar o problema da possível presença de contaminantes alcalinos no catalisador final. Esse problema pode ser contornado com o uso de soluções isentas de metais alcalinos, como por exemplo, uma mistura de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ (TITTABUT e TRAKARNPRUK, 2008; CANTRELL et al, 2005). Também são empregadas soluções de uréia (LEI et al, 2007; ZENG et al, 2009), porém devido sua hidrólise lenta seu uso resulta em uma precipitação mais demorada (OH et al, 2002).

No presente trabalho, a transesterificação do óleo de soja com metanolfoi estudada em presença de catalisadores sólidos com propriedades ácido-básicas, à base de Mg/La e Al/La. Os catalisadores foram caracterizados segundo suas propriedades físico-químicas, de modo a correlacioná-las com seu comportamento catalítico. Numa primeira etapa foi investigada a influência do agente precipitante sobre as propriedades físico-químicas e o desempenho catalítico dos compostos de Mg e La com razão molar Mg/La = 9/1, preparados por três métodos diferentes. Em cada método, foi empregado um dos seguintes agentes de precipitação: uréia, $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$, e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$. Um outro parâmetro de preparação estudado foi a temperatura de calcinação do precursor para obtenção da forma

cataliticamente ativa. A seleção do procedimento mais adequado foi realizada com base na avaliação do desempenho dos catalisadores preparados perante a transesterificação do óleo de soja com metanol associado às características físico-químicas dos mesmos, incluindo a possível lixiviação de espécies básicas e/ou de íons metálicos para o meio reacional.

Uma vez selecionada a metodologia de preparação dos catalisadores mais promissora, numa segunda etapa do trabalho foi estudada a influência da composição química de catalisadores à base de La sobre as suas propriedades físico-químicas e catalíticas. Duas famílias de catalisadores foram preparadas: Mg/La e Al/La, sendo que para ambas a relação molar M/La (M=Mg ou La) foi variada nominalmente em três níveis 1:9; 1:1 e 9:1. Estes catalisadores foram caracterizados quanto às suas propriedades básicas, texturais e estruturais e seu desempenho catalítico foi investigado na transesterificação do óleo de soja com metanol a diferentes temperaturas. Buscou-se selecionar o(s) catalisador(es) mais promissor(es) e interpretar suas propriedades catalíticas à luz de suas características físico-químicas.

Finalmente, numa terceira etapa, os catalisadores selecionados na segunda etapa do trabalho foram avaliados na transesterificação e na esterificação simultâneas de um óleo de soja ácido (carga modelo contendo 10 % m/m de ácido oleico) com metanol, com o objetivo de investigar seu potencial emprego na transesterificação de cargas de baixo custo.

1.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1.Biodiesel

Biocombustíveis obtidos a partir de produtos agrícolas reduzem a dependência das importações de petróleo e apoiam as indústrias agrícolas locais, além de oferecerem benefícios significativos em termos de sustentabilidade, de reduzirem as emissões de gases poluentes e de efeito estufa, e de aumentarem a diversidade energética e segurança econômica. No entanto, é importante ressaltar que pode ocorrer uma concorrência com o ramo alimentício (GIAKOUMIS, 2013).

O conceito de utilização de óleo vegetal como combustível para transporte remonta a 1893, quando o Dr. Rudolf Diesel desenvolveu o primeiro motor para funcionar com óleo vegetal. O uso energético de óleos vegetais no Brasil foi proposto em 1975, originando o Pró-óleo – Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos. Seu objetivo era gerar um excedente de óleo vegetal capaz de tornar seus custos de produção competitivos com os do petróleo. Prevvia-se uma mistura de 30% de óleo vegetal no óleo diesel, com perspectivas para sua substituição integral em longo prazo (OSAKI e BATALHA, 2011).

Entre outros, os problemas típicos da alimentação de óleos vegetais em motores diesel podem ser resumidos como se segue (CHIARAMONTI et al, 2013):

- Possível contaminação do óleo lubrificante com biolíquidos (e, portanto, a necessidade de substituição frequente de todo óleo lubrificante);
- Formação de depósitos no sistema de injeção e algumas partes quentes;
- A necessidade de implementar altas frequências de injeção requeridas para alcançar a velocidade de injeção adequada na câmara de combustão.

A utilização direta de óleos vegetais ou misturas de óleo e diesel é considerada insatisfatória e impraticável para motores diesel com injeção direta ou indireta devido à sua alta viscosidade cinemática e baixa volatilidade. O processo de transesterificação dos óleos vegetais proporciona a diminuição da viscosidade do óleo vegetal mantendo seu número de cetano e poder calorífico, e gera o biocombustível chamado biodiesel (SALVI e PANWAR, 2012).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) conforme a especificação contida no Regulamento Técnico nº 07/2008 (Agência Nacional do Petróleo,

Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, 2013) define biodiesel como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais, designado B100. Esta definição é utilizada para todos os efeitos legais e de controle de qualidade.

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira pela Lei nº 11.097 de 2005, sendo de três anos o período, após a publicação da lei, para se utilizar um percentual mínimo obrigatório intermediário de 2% em volume. Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4 para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel (ANP, 2013).

Como combustível, o biodiesel apresenta vantagens e desvantagens que serão citadas a seguir. O biodiesel apresenta menores índices de emissão de hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO), material particulado (PM), óxidos de enxofre (SO_x) e de dióxido de carbono (CO₂) quando comparado com o diesel convencional, representando cerca de 60 % de redução de CO₂ no caso do biodiesel obtido a partir do óleo de soja (CHANG e SU, 2010).

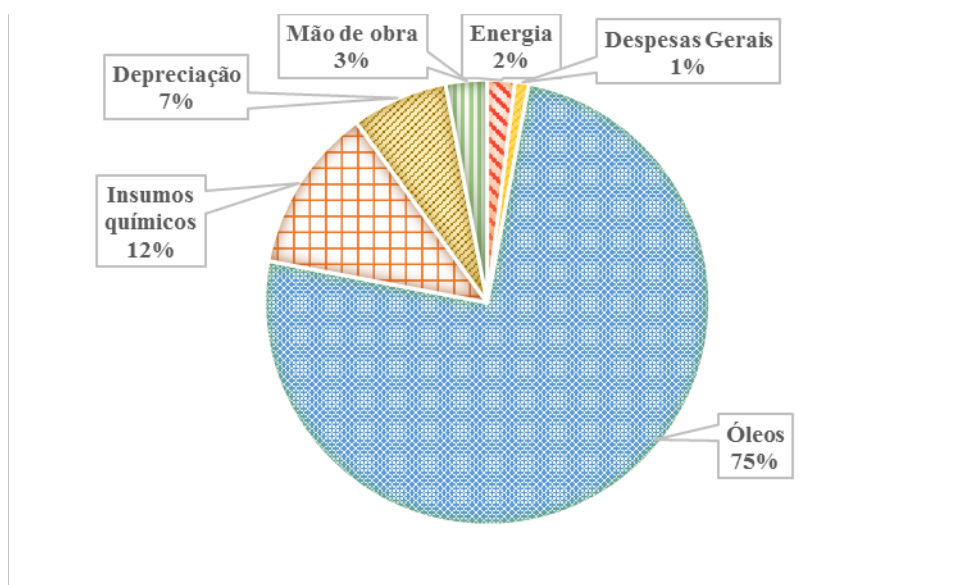
Diferentemente do observado para alguns poluentes, no caso dos NO_x observa-se um aumento na quantidade emitida. Os principais fatores de formação de NO_x são as altas temperaturas e o tempo de permanência em temperatura extremas. Considerando-se que o oxigênio presente no biodiesel promove uma combustão mais eficiente e aumenta a temperatura de combustão, a consequência é o aumento das emissões de NO_x, enquanto as emissões de HC e CO são reduzidas. Outros fatores que favorecem o aumento das emissões de NO_x estão relacionados diretamente à regulação dos motores: aumento da pressão nos cilindros, avanço de injeção e quantidade de combustível injetado (ROUNCE et al., 2012). O motor a diesel apresenta um desempenho satisfatório utilizando o biodiesel e suas misturas com diesel combustível sem que sejam necessárias modificações na estrutura do motor (QUI et al, 2010).

O uso do biodiesel como combustível amplia a vida útil do catalisador do sistema de escapamento de automóveis e do motor, especialmente do sistema de ignição, pois ele é um ótimo lubrificante. Outra grande vantagem é que, na formação das sementes, o gás carbônico do ar é absorvido pelo vegetal no processo de fotossíntese (BIODIESELBR, 2013).

O custo do biodiesel é 10-50% mais elevado do que o do diesel de petróleo sendo a maior parte do custo total de produção (cerca de 75-85 %) derivado do custo das matérias-primas (GHAYAL et al, 2013). Além deste fator, também contribuem para o custo do

biodiesel os outros reagentes empregados no processo, as etapas de purificação, e a estocagem. Entretanto, o principal fator que determina o custo de produção do biodiesel é o preço do óleo refinado (ABBASZAADEH et al, 2012). A Figura 1 mostra a contribuição dos principais parâmetros aos custos de produção do biodiesel.

Figura 1- Representação das contribuições financeiras dos principais parâmetros na produção do biodiesel



Fonte: Adaptado de MADDIKERI et al, 2013).

Diante deste quadro, a busca por fontes de triglicerídeos de baixo custo possibilitaria a diminuição dos custos de produção do biodiesel tornando-o um combustível competitivo. Uma alternativa seria o uso de óleos vegetais não refinados que geralmente contém altos níveis de ácidos graxos livres e água. No entanto, a presença destes compostos dificulta o processo de transesterificação da fonte de triglicerídeos.

Uma das características dos processos de produção de biodiesel na presença de catalisadores básicos é a necessidade de utilização de triglicerídeos de alta qualidade (óleo refinado), o que implica numa concorrência com o ramo alimentício. Triglicerídeos de baixa qualidade só podem ser usados na presença de catalisadores básicos após a remoção dos ácidos graxos presentes, evitando assim os sérios problemas associados à formação de sabão e à emulsificação (RUSSBUELDT e HOELDERICH, 2010).

KWIECIEN et al (2009) também mencionam que valores elevados de ácidos graxos no óleo vegetal diminuem o rendimento em ésteres metílicos não apenas pela saponificação,

mas também porque parte dos ésteres se dissolvem na fase glicérol. Assim, com relação ao aspecto econômico, o uso de óleos com alto índice de acidez na produção de biodiesel via catálise básica pode ser questionado, pois a economia relacionada ao menor custo da matéria prima não se justificaria ao serem considerados os aumentos no custo de produção devidos ao maior consumo de catalisador, ao aumento no número de etapas de separação/purificação e aos menores rendimentos em ésteres alquílicos.

1.1.1. Características físico-químicas do biodiesel

O biodiesel possui características semelhantes às do diesel fóssil, podendo ser misturado em qualquer proporção com o diesel de petróleo. Possui poder calorífico ($42,65 \text{ MJ kg}^{-1}$) superior ao do carvão ($32-37 \text{ MJ kg}^{-1}$) e comparável com os de outros combustíveis fósseis comerciais, tais como gasolina (46 MJ kg^{-1}) e petrodiesel (43 MJ kg^{-1}). Graças à maior eficiência em termos de lubrificação do biodiesel quando comparado ao petrodiesel, as misturas biodiesel/diesel têm melhores características de lubricidade, o que reduz a longo prazo o desgaste dos motores (YAAKOBetal, 2013).

A composição química do biodiesel depende do tamanho e do grau de instauração presente na cadeia dos ácidos graxos utilizado na sua produção (GIAKOUMIS, 2013). A Tabela 1 compara as propriedades do óleo diesel e do biodiesel.

Tabela 1- Propriedades do óleo diesel e do biodiesel.

Propriedades	Diesel	Biodiesel
Padrão do Combustível	ASTM D 975	ASTM D 6751
Composição do Combustível	C ₁₀ -C ₂₁ HC ^a	C ₁₂ -C ₂₂ FAME ^a
Viscosidade Cinética mm ² s ⁻¹ (a 40°C)	1,3 – 4,1	1,9 – 6,0
Densidade (KgL ⁻¹)	0,85	0,88
Ponto de Ebulição (°C)	188 – 343	182 – 338
<i>Flash Point</i> (°C)	60 – 80	100 – 170
Ponto de Névoa (°C)	-15 – 5	-3 – 12
Número de Cetano	40 – 55	48 – 65

^a HC – hidrocarbonetos; FAME – Ácidos Graxos de Ésteres Metílicos.

Fonte: KISS, DIMIAN, ROTHENBERG, 2008.

A ANP definiu, preliminarmente, baseada nas especificações europeia (EN 14213) e americana (ASTM D 6751), a especificação do biodiesel a ser utilizado no Brasil, em mesclas com óleo diesel em até 20% (B20) na Portaria nº 255/2003. Hoje, a resolução nº 7 de 19/03/2008 da ANP, que estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional, é a mais atual. No Apêndice A encontram-se as especificações do biodiesel, segundo essa resolução.

1.1.2. Panorama mundial e nacional

A produção global de biodiesel está aumentando rapidamente devido à disponibilidade de matéria-prima, às exigências de tecnologias mais simples para sua produção e à importante contribuição para a redução dos gases de efeito estufa. A União Europeia é a maior produtora de biodiesel do mundo, seguida pela América do Norte (SARMA et al, 2012).

O mercado mundial de biodiesel é altamente concentrado, sendo que apenas cinco países produzem quase dois terços da produção mundial: Estados Unidos (14,3%), Argentina (13,1%), Alemanha (12,6%), França (12%) e Brasil (9,7%) (DIAS, 2011).

Até 2005 o biodiesel foi concebido em grande parte no contexto das condições climáticas locais ou necessidades nacionais de combustíveis, mas surgiu mais recentemente como uma indústria global e de *commodities*. Desde sua criação, no início dos anos 1990, o mercado de biodiesel foi caracterizado por um rápido crescimento (especialmente na Europa) até 2007. Desde então um crescimento mais suave tem sido observado. A produção mundial de biodiesel em 2010 foi cerca de 16,1 milhões de toneladas (9,5 Mt na Europa, 1,1 Mt nos Estados Unidos, 3,8 Mt na Argentina e no Brasil e 1,7 Mt em outros países) (MILAZZO et al, 2013).

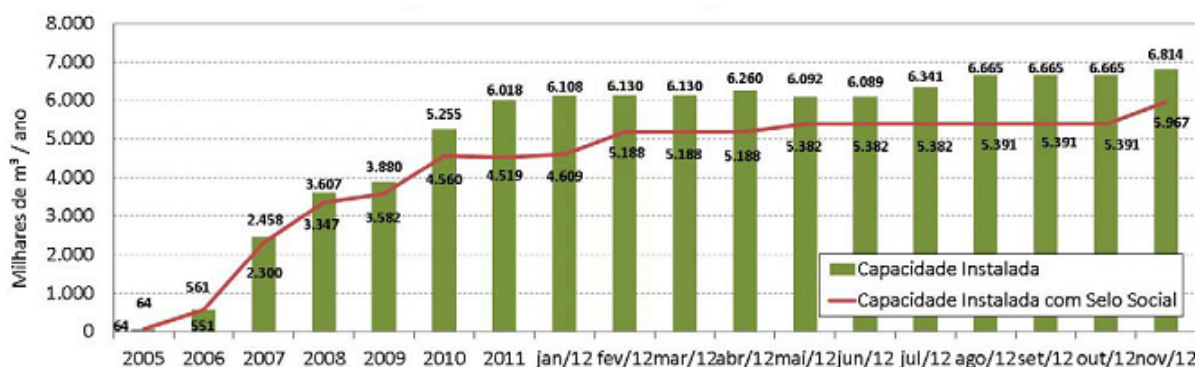
Existem cerca de 120 plantas de biodiesel instaladas na União Europeia produzindo cerca de 10 Mt por ano. Essas plantas estão localizadas principalmente na Alemanha, Itália, Áustria, França e Suécia (EBB, 2013).

No Brasil existem 65 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP em operação, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 20.567,76 m³/dia. Destas 65 plantas, 61 possuem autorização para comercialização do biodiesel produzido, correspondendo a 19.009,04 m³/dia de capacidade autorizada para comercialização (ANP,

2013). As usinas instaladas no Brasil se concentram nas regiões Centro Oeste e Sul com 74 % capacidade total do país.

A Figura 2 mostra a capacidade instalada de produção de biodiesel no Brasil.

Figura 2- Capacidade Instalada de produção de Biodiesel no Brasil.



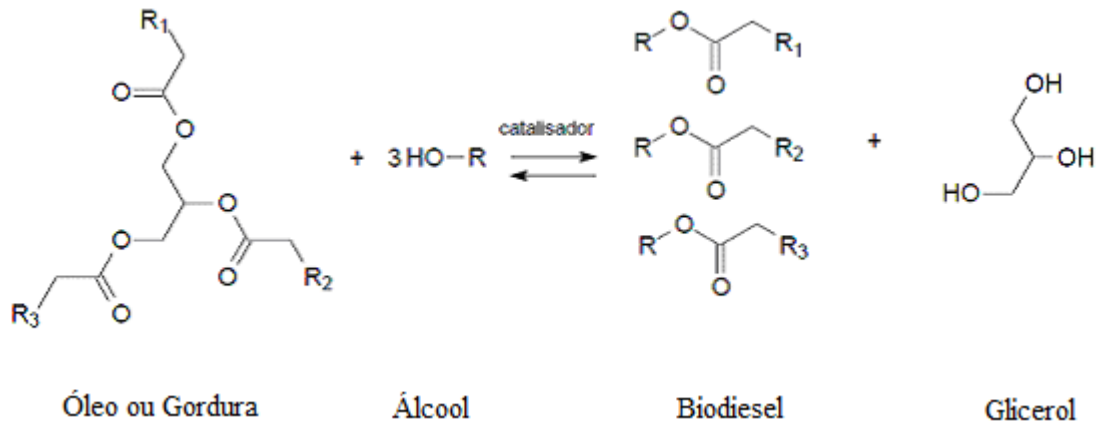
Fonte: Ministério de Minas e Energia - Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis do mês de dezembro de 2012.

1.2. Produção do biodiesel

Existem diferentes métodos de redução da alta viscosidade de óleos vegetais e gordura animal, tais como diluição, craqueamento térmico (pirólise), transesterificação e microemulsificação. No entanto, a transesterificação é o melhor método para a produção de biodiesel de alta qualidade. Catálise ácida, básica ou enzimática, e transesterificação não catalítica são diferentes abordagens que têm sido estudadas para a produção de biodiesel (TALEBIAN-KIAKALAEH et al, 2013).

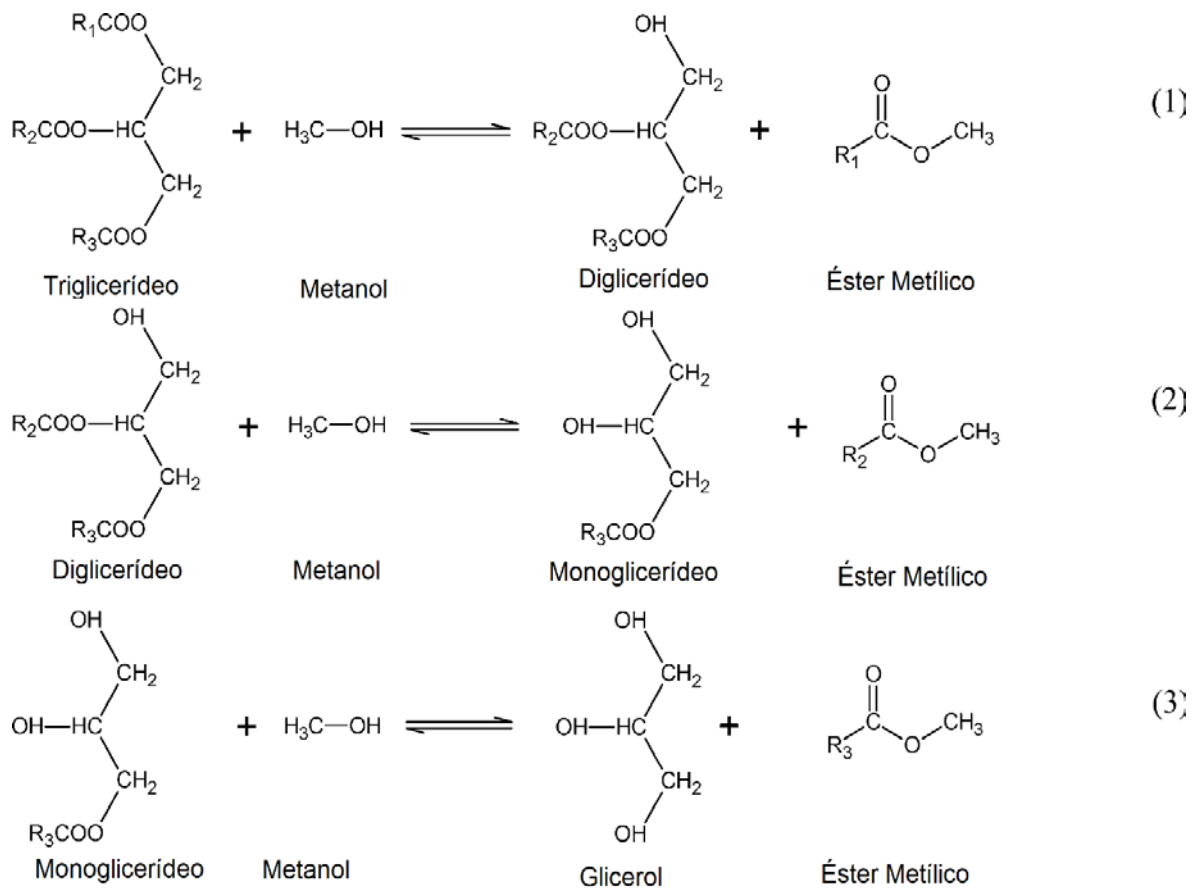
A produção do biodiesel via transesterificação consiste na reação entre um óleo vegetal ou gordura animal (triglicerídeo) com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador. Este catalisador pode ser ácido, básico ou enzimático, homogêneo ou heterogêneo. Essa reação produz uma mistura de ésteres e glicerol. A reação, ilustrada na Figura 3, é reversível, logo, um excesso de álcool é geralmente utilizado para deslocar o equilíbrio para a formação dos produtos. Estequiometricamente, três mols do álcool são necessários para cada mol do triglicerídeo (MORADI, 2013).

Figura 1- Reação de transesterificação entre um triglicerídeo e um álcool.



A reação de transesterificação consiste em uma sequência de três reações consecutivas reversíveis. A primeira é a conversão dos triglicerídeos em diglicerídeos; em seguida, tem-se a conversão dos diglicerídeos em monoglicerídeos e, finalmente, a dos monoglicerídeos em glicerol. A cada etapa é produzida uma molécula de éster para cada uma de glicerídeo (BORGES e DÍAZ, 2012). Tal sequência está descrita na Figura 4.

Figura 4- Etapas do processo de transesterificação.



Ao final da reação de transesterificação podem ser observadas duas fases principais, biodiesel e glicerol. O glicerol é mais denso que o biodiesel ficando assim no fundo do reator. A mistura de reação é deixada em repouso a fim de permitir a separação das fases ou pode ser transferida para um decantador; em alguns casos o processo de separação pode ser acelerado com o uso de centrifugas (TARIQetal, 2012).

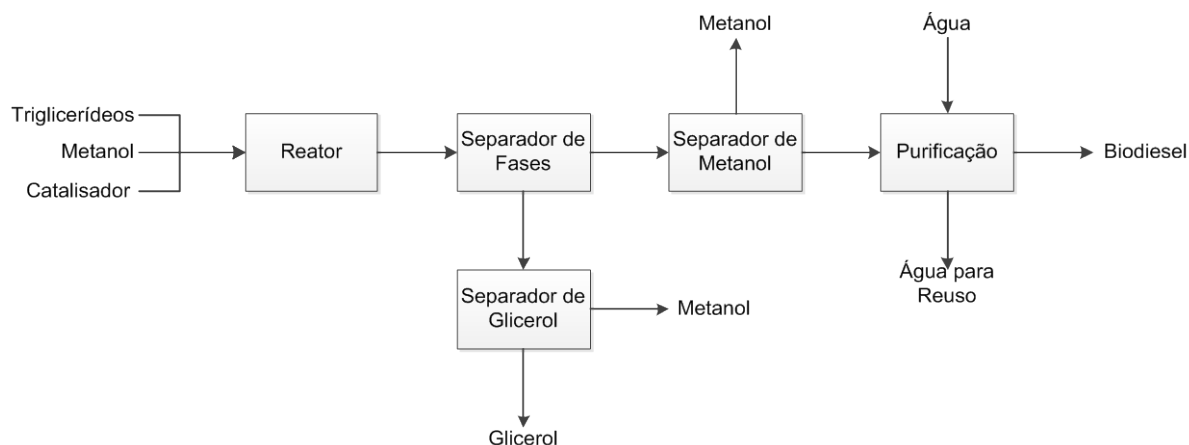
Dentre os parâmetros experimentais que influenciam a reação de transesterificação e,consequentemente, o rendimento em ésteres alquílicos, podem ser destacados:

- Concentração dos ácidos graxos livres nos óleos;
- Teor de água nos reagentes;
- Relação molar entre os reagentes;
- Tempo de reação;
- Concentração de catalisadores;
- Homogeneização/agitação;

- Temperatura de reação;
- Tipo de catalisador empregado.

A Figura 5 apresenta um fluxograma resumido do processo de produção de biodiesel por catálise homogênea.

Figura 5- Representação esquemática da produção de biodiesel



Fonte: Adaptado de BENAVIDES, 2012.

Em geral, a produção de biodiesel envolve quatro importantes passos e um passo adicional para o tratamento de um subproduto, o glicerol. O primeiro passo envolve a reação, isto é, a transesterificação de triglicerídeos que resulta na formação de ésteres alquílicos (biodiesel) na presença de um catalisador alcalino. Em seguida é realizada a separação do biodiesel do resto dos produtos, tais como o glicerol e o restante do catalisador. Esta etapa é executada em um decantador, resultando em duas correntes, uma dirigida para o separador de glicerol (passo adicional) e a outra dirigida para o separador de álcool. Finalmente, a purificação do biodiesel por lavagem com água é a etapa final (BENAVIDES, 2012).

Os combustíveis para utilização em geração de energia e aquecimento industrial devem apresentar características importantes, tais como baixo custo por conteúdo energético, disponibilidade, facilidade de transporte e armazenamento, possibilidade de utilização dentro de tecnologias disponíveis, baixo custo operacional e de investimento, etc. O grande obstáculo na comercialização do biodiesel é o custo de produção. Atualmente, os custos de matéria-prima e de produção fazem com que o preço de venda do biodiesel seja muito alto. Entretanto, a real possibilidade de reduzir o preço do biodiesel consiste na aplicação de tecnologias inovadoras na sua produção. A redução dos custos na produção do

biodiesel pode ser obtida pela utilização de matérias-primas mais econômicas, combinada em alguns casos com o uso de sistemas catalíticos mais complexos (CHAMMOU *et al.*, 2013).

1.3. Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel via transesterificação

O biodiesel pode ser produzido através da transesterificação de triglicerídeos com alcoóis de cadeia curta na presença de catalisadores ácidos, básicos ou biocatalisadores.

Vários tipos de fontes de triglicerídeos podem ser usadas como matérias-primas. Dentre elas estão os óleos vegetais, as gorduras animais, os óleos e as gorduras residuais. Mais de 350 oleaginosas foram identificadas, das quais apenas soja, palma, girassol, colza, semente de algodão e amendoim são considerados potenciais fontes de triglicerídeos para a produção de biodiesel. Os óleos vegetais e as gorduras são basicamente compostos por triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos, que podem ou não conter uma ou várias ligações duplas e ainda cadeias carbônicas com diferentes comprimentos (DEMIRBAS, 2009).

As gorduras animais diferem dos óleos vegetais em termos do número de insaturações na cadeia carbônica, ou seja, enquanto que as gorduras apresentam cadeias saturadas, os óleos podem apresentar cerca de uma a quatro insaturações (RODRIGUES, 2005).

Deve-se destacar que o grau de insaturação, bem como o tamanho da cadeia, estão diretamente relacionados com as propriedades físicas e químicas desses compostos. Um exemplo é o ponto de fusão, que diminui drasticamente com o aumento do número de duplas ligações. Assim, os triglicerídeos saturados são sólidos a temperatura ambiente – como os de gordura animal, e os insaturados ou poli-insaturados são líquidos a temperatura ambiente – como os do óleo de soja (POUSA, 2007).

Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima. O pré-tratamento do óleo vegetal usado é importante e deve ser realizado antes da utilização no processo de transesterificação, porque o ácido graxo pode reagir com o catalisador alcalino, resultando em formação de sabão. A formação de sabão durante a reação de transesterificação impede a separação de glicerol, reduz drasticamente o rendimento em éster e também pode criar problemas operacionais nos reatores e nas unidades de separação (MADDIKER *et al.*, 2013).

Além de uma fonte de triglicerídeo é necessária a utilização de um álcool. Normalmente é utilizado um álcool de cadeia curta, como metanol ou etanol. O método mais

comum de se produzir biodiesel é a transesterificação, que consiste na reação entre um triglicerídeo e um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador. Deve-se ainda escolher o tipo de catalisador (CHONG et al, 2013).

1.3.1. Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são matérias-primas promissoras para produção de biodiesel, uma vez que são de origem renovável e podem ser produzidos em larga escala. Mais de 95 % das matérias-primas usadas para a produção de biodiesel são óleos vegetais refinados sendo que o tipo de óleo varia de acordo com a localização geográfica, o clima e a disponibilidade (EL BOULIFI et al, 2013). Os óleos vegetais são compostos por ácidos graxos cujas cadeias carbônicas apresentam tamanho e relação hidrogênio / carbono semelhantes às observadas no diesel convencional. No entanto, o biodiesel gerado por estes óleos vegetais difere do diesel por possuírem oxigênio na sua estrutura molecular (AGARWAL e DHAR, 2013). Experiências demonstraram que a taxa de redução dos gases poluentes nas emissões dos motores está correlacionada com o teor de oxigênio do combustível (DAYONG e YUN, 2012).

A produção de biodiesel pode ser realizada utilizando diversas fontes de triglicerídeos. No Brasil, fontes comuns para a produção de biodiesel são os óleos de soja, girassol, linhaça, pinhão manso, palma, algodão, crumbe, mamona, o sebo bovino, a gordura de frango, e óleos domésticos residuais, entre outros (SILVA et al, 2013). No entanto, o óleo de soja é a principal matéria-prima correspondendo a 70,63 % de todas as fontes de triglicerídeos (SOUZA e SEABRA, 2013).

O óleo de soja apresenta uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais, são eles: palmítico (16:0), esteárico (18:0), oleico (18:1), linoleico (18:2) e linolênico (18:3). Estes compõem mais de 98% do teor de ácidos graxos do óleo (Tabela 1.2). Esta composição é relativamente constante para a maioria dos óleos comerciais disponíveis no mercado.

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

Nº de Carbonos : Insaturações	Ácido Graxo	Concentração (%)
----------------------------------	-------------	------------------

C16:0	Palmítico	10,64
C18:0	Esteárico	4,48
C18:1	Oleico	22,46
C18:2	Linoleico	51,67
C18:3	Linolênico	7,58
C20:0	Araquídico	0,47
-	Outros	2,7

Fonte: BERTOL et al, 2013

1.3.2. Álcool

Os álcoois de cadeia curta, tais como metanol, etanol e butanol são os mais frequentemente utilizados na produção de biodiesel. Embora o uso de diferentes álcoois apresente algumas diferenças em relação à cinética de reação, o rendimento final de ésteres permanece praticamente inalterável. Portanto, a seleção do álcool baseia-se na consideração de custo e benefício (ANASTOPOULOS et al, 2012).

Álcoois alifáticos primários e secundários com 1 a 8 átomos de carbono podem ser usados na reação de transesterificação para produção de biodiesel. No entanto, metanol e etanol são os mais empregados. O uso do metanol para a produção de biodiesel tem sido proposto na literatura devido à sua disponibilidade, baixo custo, e alta reatividade quando comparado com o etanol, o que diminui o tempo de reação. O metanol é produzido a partir do gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$), que é obtido de matérias primas oriundas do petróleo, resultando numa desvantagem com relação ao uso deste reagente. No entanto, o gás de síntese pode ser obtido também via reforma a vapor do metano, que é o principal componente do gás natural. Outras alternativas promissoras para a obtenção do metano (e consequentemente do metanol) são baseadas no uso de matérias primas renováveis como o biogás (do qual o metano é também o principal componente) e na gaseificação de biomassas, que produz diretamente o gás de síntese (CO e H_2).

Por outro lado, o etanol tem a vantagem de ser derivado de fontes renováveis. Outras vantagens do uso do etanol são sua maior solubilidade em óleo vegetal quando comparado com o metanol, o que melhora a transferência de massa durante a reação, menores pontos de

fluidez e névoa do biodiesel obtido, o que aumenta o período de estocagem do biodiesel (YAAKOB, 2013).

Apesar de possuir características tóxicas, a utilização do metanol ainda é preferida devido ao seu baixo custo e maiores conversões, quando comparado ao etanol nas mesmas condições de reação.

1.4.Catalisadores

Dentre os diversos tipos de catalisadores usados para a produção de biodiesel, duas classes de materiais podem ser identificadas, os catalisadores químicos e os biocatalisadores (enzimas). As enzimas são importantes catalisadores devido à sua elevada seletividade a baixas temperaturas e à sua tolerância a presença de ácidos graxos livres e água. No entanto, a principal desvantagem do seu uso é o custo extremamente alto (CHOUAN e SHARMA, 2011).

Sistemas reacionais homogêneos ou heterogêneos podem ser empregados para a produção de biodiesel. No sistema homogêneo, o catalisador é solúvel no álcool utilizado durante a transesterificação. Entretanto, quando o catalisador permanece em uma fase diferenciada dos reagentes, o processo é chamado de transesterificação catalítica heterogênea. Atualmente, a indústria do biodiesel é dominada pela utilização de catalisadores homogêneos, devido à maior simplicidade e menor tempo necessário para a conversão de óleos nos seus ésteres correspondentes. No entanto, o uso de catalisadores homogêneos apresenta inúmeras desvantagens, tais como reações de saponificação e a necessidade de várias operações associadas à purificação do produto que geram grandes quantidades de efluentes residuais.

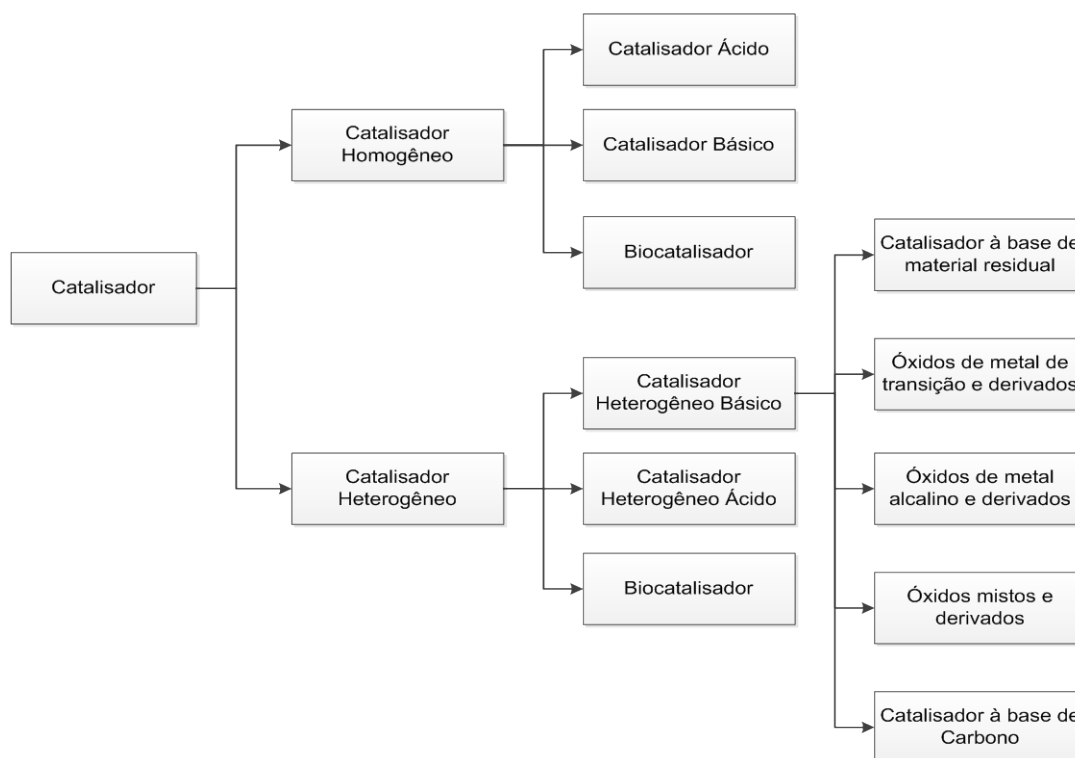
Para eliminar os problemas existentes com o uso de catalisadores homogêneos, grande atenção tem sido dada ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos. Tais catalisadores proporcionam sistemas catalíticos menos poluentes, são reutilizáveis e podem ser utilizados em reatores de leito fixo (processo contínuo). Outra vantagem da utilização do catalisador heterogêneo é a sua rápida e fácil separação da mistura de reação sem a necessidade de utilização de agente de neutralização. Existem vários sólidos heterogêneos ácidos e básicos para a síntese de biodiesel (LI et al., 2011).

O uso de catalisadores ácidos pode ser benéfico quando óleos de baixa qualidade são usados como matéria-prima devido à presença de ácidos graxos livres e água, porém eles

necessitam de tempos de reação mais longos, maiores temperaturas de reação e maiores relações álcool/óleo do que os catalisadores básicos. Esta é a razão pela qual os processos de produção de biodiesel usam catalisadores básicos (FRAILE et al, 2009).

A Figura 6 apresenta as diversas possibilidades de sistemas catalíticos para a síntese de biodiesel e destaca os catalisadores heterogêneos básicos (CHOUHAN e SARMA, 2011).

Figura 6- Classificação dos catalisadores



Fonte: CHOUHAN e SARMA, 2011.

1.4.1. Catalisadores homogêneos básicos

As bases empregadas no processo de transesterificação incluem os hidróxidos e os carbonatos de metais alcalinos (NaOH , KOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3) bem como o metóxido, o etóxido ou o butóxido de sódio. Apesar da aplicabilidade industrial, o uso dos catalisadores homogêneos têm algumas limitações, sendo a principal delas a necessidade de purificação do biodiesel e do glicerol produzidos. Como o catalisador é altamente solúvel na fase glicerol e

parcialmente na fase éster (biodiesel), sua separação dos produto é trabalhosa, resultando em processos complexos de separação líquido-líquido. Assim, há um consumo importante de água, solvente e energia. Outro aspecto negativo do processo homogêneo é que os catalisadores não são reutilizáveis.

Outras dificuldades relacionadas à utilização de catalisadores homogêneos é a sensibilidade aos ácidos graxos livres e à água no óleo de origem. Os ácidos graxos reagem com os catalisadores básicos e formam sabões, quando os teores de ácido graxo e de água estão acima de 0,50 e 0,06%, respectivamente. Esta formação de sabão dificulta a separação de glicerol e reduz o rendimento dos ésteres. A presença de água na matéria-prima resulta em hidrólises dos ésteres, na presença de bases fortes ou catalisadores ácidos. Assim, alguns óleos de baixo custo, tais como óleos vegetais não refinados, resíduos de óleo de cozinha e gorduras animais fundidas, os quais geralmente contêm um elevado teor de ácido graxo livre e água, não podem ser diretamente utilizados em processos com catalisadores homogêneos (KIM *et.al.*, 2010).

A lavagem com água é geralmente o processo empregado para a purificação do biodiesel, que consiste na remoção de resíduos de catalisador, de sabões, de metanol, de glicerol e de outros contaminantes porventura presentes. Uma vez que o glicerol e o álcool são altamente solúveis em água, a lavagem com água é muito eficaz para a remoção destes contaminantes. A lavagem também remove os sais ou hidróxidos de sódio e os sabões residuais. O material primário para a lavagem é água morna acidificada, que previne a precipitação de ésteres de ácidos graxos saturados e retarda a formação de emulsões com uma ação de lavagem suave. Além disso, seu caráter ácido elimina a contaminação de cálcio e magnésio e neutraliza quaisquer catalisadores alcalinos restantes. Depois de várias lavagens sucessivas, a fase aquosa torna-se clara, indicando que os contaminantes foram removidos completamente. Em seguida, as fases biodiesel e água são separadas por decantação ou centrifugação. A secagem final pode ser realizada também pela adição de Na_2SO_4 anidro (25% em peso da quantidade de éster) por uma noite, seguida de filtração (TARIQ *et.al.*, 2012).

1.4.2. Catalisadores Heterogêneos Básicos

Tendo em vista as limitações associadas ao uso da catálise básica em meio homogêneo na produção do biodiesel, tanto com relação às etapas envolvidas no processo quanto com relação às restrições às matérias primas a serem empregadas, o interesse na transesterificação em meio heterogêneo vem crescendo nos últimos anos. Como consequência, cresce também o investimento em pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de catalisadores sólidos ácidos e básicos capazes de promover estas reações.

Dentre os catalisadores sólidos básicos, várias classes de materiais têm sido estudadas (RUSSBUELDT e HOELDERICH, 2010; TALEBIAN-KIAKALAIIEH et al, 2013), tais como:

- óxidos, hidróxidos, carbonatos e fluoretos de metais alcalinos suportados em materiais com área específica alta;
- óxidos de metais alcalino-terrosos mássicos ou suportados;
- óxidos de metais de transição;
- óxidos mistos com estrutura do tipo perovskita;
- óxidos mistos com diferentes composições químicas derivados de precursores tipo hidrotalcita.

Recentemente, o uso catalisadores contendo óxidos de terras raras (suportados ou presentes como aditivos) em reações de transesterificação tem sido relatado. Dentre estes destacam-se $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ (CHUAYPLOD e TRAKARNPRUK, 2009; BABU et al., 2008; DESMARTIN-CHOMEL et al., 2010), $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (YAN et al., 2009a) $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ENDALEW et al., 2011; VALANGE et al., 2007; RUSSBUELDT e HOELDERICH, 2010), $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ (YAN et al., 2009b) e $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (LI et al., 2007).

De modo a tornar este tópico conciso, serão abordados apenas catalisadores similares aos propostos neste trabalho, neste caso, catalisadores contendo Mg, Al ou La.

O uso de hidrotalcitas de Mg e Al calcinadas na transesterificação do óleo de canola a 60 °C com uma relação molar metanol/óleo de 275 foi relatado pela primeira vez por LECLERCQ et al (2006) com resultados pouco expressivos (conversão de 35 % após 22 h de reação). Por outro lado, ZENG et al (2008) estudaram a mesma reação usando hidrotalcitas de Mg e Al com diferentes relações molares Mg/Al. De acordo com estes autores, o catalisador tipo hidrotalcita calcinado a 500 °C e com uma relação molar Mg/Al igual a 3,0 apresentou a maior atividade catalítica na transesterificação. Além disso, os parâmetros reacionais otimizados (relação molar metanol/óleo = 6:1, concentração de catalisador = 1,5 % com

relação a massa de óleo, velocidade de agitação = 300 rpm, temperatura de reação = 65 °C, tempo de reação = 4 h) forneceram uma conversão em ésteres de 90,5 %.

A aplicação de hidrotalcitas de Mg e Al para a produção de biodiesel a partir de óleo de soja foi estudada por SIANO et al (2006). Eles observaram que a atividade dos catalisadores era afetada pela relação Mg/Al e que os catalisadores mais ativos eram aqueles obtidos com uma relação Mg/Al de 3 a 8. Os catalisadores foram adequados para o uso de óleos com alto teor de água (10.000 ppm) sendo obtida uma conversão de 92 % após 1 h de reação usando 5 % de catalisador e uma relação mássica álcool/óleo de 0,45 a 180 °C.

O uso de MgO (obtido a partir de diferentes precursores) e hidrotalcitas calcinadas [$Al/(Al + Mg) = 0,20$] como catalisadores para a transesterificação de óleo de soja com metanol foi comparado por DI SERIO et al (2006). Os resultados mostraram uma correlação não apenas com a basicidade do catalisador, mas também com suas propriedades texturais, que são dependentes tanto do precursor como do método de preparo. A hidrotalcita calcinada apresentou o melhor desempenho entre os catalisadores estudados, tendo alcançado um rendimento de 94 % a 215-225 °C usando 1 % de catalisador e uma relação mássica metanol/óleo de 0,45.

Um processo ambientalmente adequado para a metanólise do óleo de soja a ésteres metílicos usando hidrotalcitas de Mg e Al calcinadas como catalisadores sólidos básicos foi desenvolvido por XIE et al (2005). Quando a reação foi realizada em refluxo de metanol, com uma relação molar metanol/óleo de 15, um tempo de reação de 9 h e uma concentração de catalisador de 7,5 %, uma conversão de 67 % do óleo foi obtida. Uma hidrotalcita calcinada com razão Mg/Al de 3,0 obtida por tratamento térmico a 500 °C foi o melhor catalisador apresentando maior basicidade e melhor atividade catalítica para a reação de interesse. A atividade do catalisador para a reação de metanólise foi correlacionada com a basicidade determinada pelo método de titulação com indicadores de Hammett.

LEE et al (2013) avaliaram o comportamento catalítico de óxidos mistos de Mg e Zn preparados pelo método de coprecipitação usando NaOH e Na₂CO₃ como agentes precipitantes frente a transesterificação do óleo não comestível de pinhão manso (índice de acidez = 10 mg KOH g⁻¹) com metanol. Entre os catalisadores testados o óxido misto contendo uma razão atômica Mg/Zn igual a 8 % (MZ8) exibiu o maior rendimento de ésteres metílicos (83%) sob as seguintes condições experimentais: temperatura de reação de 120 °C, razão molar metanol/óleo de 25:1, 3 % de catalisador em peso, e 3 h de reação. Os autores observaram que o rendimento em ésteres metílicos aumentou com o aumento da densidade de

sítios básicos medida pela dessorção de CO_2 a temperatura programada. No estudo da capacidade de reutilização, a amostra MZ8 mostrou queda gradual do rendimento de ésteres metílicos após cada ciclo chegando a 63 % de rendimento no quinto ciclo, o que sugeriu uma desativação do catalisador associada à lixiviação de íons Mg^{2+} durante a reação.

DESMARTIN-CHOMELetal (2010) investigaram as propriedades catalíticas de óxidos mistos de MgLa e MgLaAl na transesterificação do óleo de soja com metanol e etanol. Os catalisadores foram preparados por coprecipitação a partir de soluções de nitratos dos respectivos metais, utilizando KOH e K_2CO_3 como agentes precipitantes e mantendo o pH constante igual a 9. Foram preparados catalisadores com diferentes relações molares Mg/La, entretanto a relação molar medida experimentalmente mostrou uma baixa incorporação de lantânio. As propriedades básicas dos materiais preparados foram avaliadas usando o CO_2 como molécula sonda através da dessorção a temperatura programada e de medidas microcalorimétricas. A amostra composta por Mg e La e razão molar igual a 3 foi a que apresentou maior basicidade, sendo utilizada pelos autores para os testes catalíticos. De acordo com os autores, os sólidos retiveram pequenas quantidades de potássio em sua estrutura mesmo após lavagem, porém a contribuição do teor de potássio para a quantidade de sítios básicos foi pequena. As reações foram realizadas a 65 °C com metanol (razão molar metanol/óleo = 6) e 80 °C com etanol (razão molar etanol/óleo = 58), utilizando-se 0,5 g de catalisador ativado a 500 °C. O rendimento em ésteres após 5 h atingiu 58 e 60% com etanol e metanol, respectivamente. Além disso, não foi observada a lixiviação de Mg e de La para o meio reacional, confirmando a ocorrência da reação unicamente em meio heterogêneo.

A atividade catalítica de sólidos básicos compostos por Mg e La frente à transesterificação do óleo de girassol refinado com o metanol foi estudada por BABU et al (2008). Catalisadores com diferentes razões Mg/La (1:1, 2:1, 3:1 expressas em porcentagem mássica) foram preparados por coprecipitação a partir de soluções dos nitratos dos elementos de interesse usando KOH e K_2CO_3 como agentes precipitantes. O aumento do teor de magnésio nos catalisadores acarretou o decréscimo da área específica, o aumento da densidade total de sítios básicos, e o aumento da atividade catalítica frente a reação estudada. A amostra com maior teor de Mg (ML-3) apresentou 100 % de rendimento em ésteres metílicos após 20 min de reação quando testada nas seguintes condições experimentais: temperatura de reação = 65 °C; razão molar metanol/óleo = 53 (1 g de óleo e 2,5 mL de metanol); 0,05 g de catalisador ativado a 650 °C. Este catalisador foi reutilizado por cinco ciclos de reação com uma variação de 5 % na conversão obtida a cada ciclo. Também foi investigada a influência da presença no óleo vegetal de água e ácidos graxos livres (ácido

palmítico) no desempenho catalítico da amostra com maior teor de Mg utilizando-se cargas modelo. BABU et al (2008) observaram que este catalisador mesmo na presença de 10 % de água no óleo de girassol apresentou 100 % de conversão do óleo. Com relação à presença de ácido graxo livre (ácido palmítico), a amostra ML-3 proporcionou conversões de óleo de 90 % após 2 h de reação para baixas concentrações de ácido graxo livre (1 e 2 %). Para concentrações de 3 e 5 %, a atividade perante a transesterificação foi ligeiramente menor alcançando máxima conversão de óleo em 4 h para o teor de 3 % de ácido graxo livre e 6 h para o teor de 5 % de ácido graxo livre. Uma carga modelo contendo óleo de girassol, ácido palmítico (5%) e água (5 %) foi testada com o catalisador ML-3 que foi capaz de converter 100 % do óleo vegetal presente em 4 h de reação.

CHUAYPLOD e TRAKARNPRUK (2009) sintetizaram óxidos mistos de Mg-Al, e Mg-Al-La, derivados de precursores tipo hidrotalcita, por coprecipitação usando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e KOH como agentes precipitantes seguida por calcinação a 450 °C por 35 h. Estes catalisadores foram reidratados na presença de vapor de água de modo a gerar sítios básicos de Brønsted. Todos os materiais preparados foram testados na reação de transesterificação entre o tributirato de glicerila e o metanol. Os autores observaram que a presença de La e o aumento de seu teor proporcionaram o aumento da atividade dos óxidos de Mg-Al. Após reidratação o catalisador que contém o maior teor de lantânio apresentou um rendimento em triburato de metila de 98 % após 3 h de reação a 60 °C usando uma relação molar metanol/tributirato de glicerila igual a 20 e 1,5 % de catalisador baseado na quantidade de tributirato de glicerila. Todos os materiais apresentaram lixiviação de espécies básicas tituláveis com ácido benzoico, porém os autores consideraram os níveis de lixiviação baixos (0,10 – 0,34 mmol g⁻¹). O catalisador com maior teor de lantânio e reidratado foi testado na reação de transesterificação de um óleo de farelo de arroz tratado (0,98 % de ácidos graxos livres) e metanol a 100 °C, usando uma relação molar metanol/óleo de 30 e 7,5 % de catalisador, e foi obtido um rendimento em ésteres metílicos de 97 %.

YAN et al (2009a) prepararam catalisadores de La_2O_3 e ZnO com diferentes razões Zn:La e testaram para as reações de esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de soja contendo diferentes teores de ácidos graxos livres ajustado pela adição de ácido oleico. O catalisador com razão molar Zn:La igual a 3:1 foi o que apresentou o melhor rendimento em ésteres metílicos. Esta material pode esterificar até 32 % do ácido graxo livre e tolerou a adição de 5 % de água. No entanto, altas temperaturas de reação e relações metanol/óleo

foram necessárias para a esta reação 200 °C e 36:1, respectivamente, que limitam a aplicação deste catalisador.

ENDALEW et al (2011) estudaram catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel a partir de um óleo de pinhão manso com alto teor de ácidos graxos livres (17 mg KOH g⁻¹ ou 9 % de ácido graxo livre). Os materiais testados para as reações de esterificação e transesterificação simultâneas foram CaO, Li/CaO, La₂O₃/ZnO, ZnO, La₂O₃/Al₂O₃, Al₂O₃ e La_{0,1}Ca_{0,9}MnO₃. A formação de sabão foi o principal problema encontrado para o uso dos catalisadores à base de CaO. Dentre os catalisadores La₂O₃/ZnO, La₂O₃/Al₂O₃ e La_{0,1}Ca_{0,9}MnO₃, o que apresentou a maior atividade foi o La₂O₃/ZnO (30,1 % de conversão a biodiesel a 60 °C com uma relação metanol/óleo = 6:1). Óxido de lantânio suportado em alumina (La₂O₃/Al₂O₃) preparado por impregnação ao ponto úmido também foi testado para a transesterificação do óleo de pinhão sob as seguintes condições experimentais: temperatura de reação 60 °C, 3 h de reação, relação molar álcool/óleo igual a 6:1, 5 % de catalisador (baseado na quantidade de óleo), 300 rpm de agitação. 11,9 % de conversão foram alcançados para a reação estudada. A baixa atividade pode estar relacionada com o pequeno diâmetro de poros do catalisador que pode gerar limitações difusionais.

RUSSBUELDT e HOELDERICH (2010) avaliaram a atividade de diferentes óxidos de terras raras mássicos e suportados em γ -Al₂O₃ frente a transesterificação com metanol dos óleos de palma (refinado e bruto) e de colza. A reação foi estudada sob pressão autógena, empregando temperaturas na faixa entre 150-250 °C, razão molar MeOH/óleo variando entre 7 e 28 e concentração de catalisador de 10% m/m. Os óxidos mássicos foram comparados a 200°C e razão molar MeOH/óleo = 28, sendo observado que o La₂O₃ foi o mais ativo. Quando este catalisador foi usado com o óleo de palma refinado, foram obtidos rendimentos em ésteres e em glicerol iguais a 90,6% e 84,7 %, respectivamente, enquanto que no caso do óleo bruto, os rendimentos foram iguais a 97,2 % (ésteres) e a 94,2 % (glicerol). Foi observado também que a atividade catalítica dos óxidos de terras raras diminuiu com a diminuição do raio catiônico, estando diretamente relacionada à redução na basicidade. Segundo os autores, os maiores rendimentos em ésteres e em glicerol obtidos com o óleo bruto (contendo 5% de ácidos graxos livres) indicaria um efeito dos ácidos graxos presentes, uma vez que foi observado na reação em branco realizada a 250°C.

A atividade dos óxidos de terras raras (10 % m/m) suportados em γ -Al₂O₃ foi comparada na transesterificação do óleo de colza, a 200°C e razão molar MeOH/óleo = 28. A incorporação dos óxidos de terras raras ao suporte levou à formação de espécies de aluminato

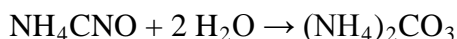
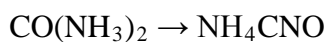
superficiais, cuja atividade catalítica foi inferior a dos óxidos mássicos correspondentes. Especificamente no caso do $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, o rendimento em ésteres metílicos foi de cerca de 50 %. O efeito do teor de La_2O_3 incorporado ao suporte por impregnação foi também investigado. Foram preparados catalisadores contendo entre 10 % e 76 % m/m de La_2O_3 . Os resultados mostraram que o melhor desempenho foi apresentado pelo catalisador 20% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, com um rendimento em ésteres metílicos igual a 60,2 %. Segundo os autores, o fato da atividade catalítica passar por um máximo em função do teor de La_2O_3 foi atribuído a dois fatores que atuariam de modo oposto. O aumento do teor de La_2O_3 aumentaria a quantidade de fase ativa presente no catalisador, mas por outro lado a acessibilidade aos sítios superficiais diminuiria em função da diminuição da área específica BET e do volume de mesoporos.

1.4.3.Considerações sobre o preparo de catalisadores à base de óxidos metálicos e seus derivados

Um dos procedimentos mais utilizados na síntese de catalisadores à base de óxidos metálicos é a coprecipitação de metais, na qual é utilizada uma solução básica como agente precipitante. Normalmente, empregam-se soluções de hidróxidos e carbonatos alcalinos como $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ ou $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KOH}$, pois estas permitem uma precipitação rápida. No entanto, há controvérsias a respeito de seu uso, uma vez que não se pode descartar a presença de metais alcalinos residuais no catalisador, que podem ser lixiviados para o meio reacional, promovendo a reação em meio homogêneo e interferindo na qualidade do produto final (FRAILE et al, 2010; TITTABUT e TRAKARNPRUK, 2008). Apesar das tentativas de remover os metais alcalinos por lavagem, os catalisadores geralmente apresentam resíduos de Na e K da ordem de 100 ppm (CANTRELL et al, 2005).

Esse problema pode ser contornado com o uso de soluções isentas de metais alcalinos. Duas opções apresentadas na literatura são o uso de soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ (TITTABUT e TRAKARNPRUK, 2008; CANTRELL et al, 2005) ou de ureia (LEI et al, 2007; ZENG et al, 2009). A ureia apresenta algumas propriedades que tornam sua utilização como um agente de precipitação a partir de uma solução homogênea muito atraente. A ureia é uma base de Brönsted muito fraca ($\text{pK}_a = 13,8$), altamente solúvel em água, e sua velocidade de hidrólise pode ser facilmente controlada através do controle da temperatura da reação. De

acordo com SHAW e BORDEAUX (1955), o mecanismo de hidrólise consiste na formação de cianato de amônio, como etapa determinante, seguida pela rápida hidrólise do cianato em carbonato de amônio (COSTANTINO et al, 1998). Devido à lenta hidrólise da ureia seu uso resulta em uma precipitação mais demorada, formando assim cristais de maior tamanho (OH et al, 2002).



Também são empregadas soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ com a finalidade de acelerar a precipitação dos cristais, removendo a etapa de hidrólise presente nos métodos que utilizam a ureia como agente precipitante.

1.5. Produção comercial de biodiesel com catalisadores heterogêneos

O processo Esterfip-H™ foi desenvolvido pelo Institute Français du Petrole (IFP) e comercializado pela Axens, sendo considerado altamente eficiente por ser um processo catalítico heterogêneo contínuo, produzindo biodiesel e glicerol de purzas elevadas, enquanto não gera produto residual. Muito esforço foi gasto na busca de um catalisador sólido ácido ou básico que pudesse ser utilizado nesse processo.

A primeira planta comercial Esterfip foi construída em 1992 com base na catálise homogênea, nas Indústrias Diester em Venette, França. Em 2006, uma nova planta foi construída em Sète, França, com capacidade de 160.000 ton/ano de biodiesel, utilizando catalisadores heterogêneos – um espinélio de óxidos mistos de dois metais (não-nobres) – pela primeira vez. A segunda planta com capacidade de 160.000 ton/ano foi construída pela Perstorp Oxo, na Suécia. Outras seis plantas estão sendo projetadas ou já em construção no mundo inteiro (<http://www.axens.net>).

A mudança para utilização de catalisadores heterogêneos eliminou os diversos passos de neutralização e lavagem (e os efluentes residuais associados) necessários quando eram utilizados catalisadores homogêneos. Além disso, o subproduto glicerol apresentou uma pureza maior que 98%, comparado com os 80% obtidos anteriormente em meio homogêneo. A utilização deste subproduto melhora a produção econômica total. Esse processo apresenta outras vantagens, como por exemplo, rendimento elevado do biodiesel (EN 14214), próximo

a 100%, nenhuma formação de sabão ou produção residual de ácidos graxos de baixos valores, nenhum consumo ou nenhuma manipulação de ácidos e bases químicos perigosos, o custo do catalisador é muito mais baixo (por tonelada de ésteres metílicos de ácido graxos), ao considerar o tempo de vida útil deste catalisador em relação ao metilato de sódio, que não pode ser reutilizado.

No processo contínuo Esterfip-H™ a reação de transesterificação é desenvolvida a temperaturas mais elevadas que no processo homogêneo, com excesso de metanol. A seção do catalisador inclui dois reatores de leito fixo que são alimentados por óleo e pelo metanol. O excesso de metanol é removido após cada um dos dois reatores por uma vaporização instantânea parcial. Os ésteres e o glicerol são separados e então reservados. As fases do glicerol são misturadas e os últimos traços de metanol são removidos por vaporização. O biodiesel é produzido após a recuperação final do metanol pela vaporização sob vácuo. A tecnologia Esterfip-H™ utiliza como catalisador um óxido misto de zinco e alumínio e opera na faixa de 200-250°C, mas não requer recuperação do catalisador nem etapas para o tratamento do biodiesel aquoso: as etapas de purificação do produto são muito mais simplificadas e os rendimentos de ésteres metílicos muito altos – próximos aos valores teóricos.

2.MATERIAIS E MÉTODOS

2.1.Reagentes

2.1.1.Preparação dos catalisadores

Na preparação dos catalisadores estudados, os seguintes reagentes foram utilizados: carbonato de sódio anidro P.A. (Na_2CO_3) fornecido pela Merck; carbonato de amônio P.A. ACS ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$); hidróxido de amônio P.A. ACS (NH_4OH); hidróxido de sódio P.A. (NaOH); nitrato de alumínio P.A. ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$); nitrato de magnésio P.A. ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); nitrato de lantânio P.A. ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e ureia P.A. ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) fornecidos pela Vetec Química Fina LTDA.

2.1.2.Testes catalíticos

Para o estudo da reação de transesterificação foram utilizados óleo de soja refinado Qualitá lote: L0811 A 00:34 RND 107727, adquirido em supermercado, álcool metílico anidro P.A. (CH_3OH), e ácido oleico para síntese ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) fornecidos pela Vetec Química Fina LTDA. Para a determinação do rendimento em ésteres metílicos por cromatografia em fase gasosa foram empregados heptadecanoato de metila 95%, Sigma-Aldrich, como padrão interno, e n-heptano (C_7H_{16}) 99,5% UV-HPLC Espectroscópico, Vetec Química Fina LTDA, como solvente. Na titulação para estabelecer a conversão do ácido oléico foi utilizada solução padrão alcalina, preparada a partir do hidróxido de sódio P.A. (NaOH) fornecido pela Vetec Química Fina LTDA.

2.2.Catalisadores

2.2.1.Investigação da metodologia de preparação

2.2.1.1.Preparo dos precursores

A influência do agente precipitante sobre as propriedades físico-químicas dos catalisadores foi investigada para catalisadores de Mg e La. As amostras com relação molar Mg/La igual a 9:1 foram sintetizadas a partir de uma solução A, preparada pela dissolução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, com concentração molar $[\text{Mg} + \text{La}]$ igual a $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ (métodos 1 e 2) ou $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ (método 3) e razão molar Mg/La igual a 9:1, e de uma solução B contendo o agente precipitante. Três agentes precipitantes foram utilizados: solução de ureia (método 1); solução de Na_2CO_3 e NaOH (método 2); solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e NH_4OH (método 3).

No método 1(adaptado de YAN et al., 2009),a solução de ureia (solução B) com concentração $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi colocada em um reator de teflon de 250mL de capacidade e a solução A foi gradativamente adicionada a esta solução, numa taxa de 60mLh^{-1} , sob agitação, a temperatura ambiente. Ao final da adição, o gel formado permaneceu sob vigorosa agitação até que se completassem 4h. O gel foi então cristalizado a pH constante igual a 10 por 18h, a 60°C , e, posteriormente, filtrado e lavado com água deionizada a quente (temperatura entre 80 e 90°C) até que a água de lavagem apresentasse pH neutro. O material assim obtido foi seco em estufa a 80°C por 12 h.

No método 2, tradicionalmente utilizado em nosso grupo (ANTUNES et al., 2008; VEIGA, 2009; VEIGA et al., 2013)), os catalisadores foram sintetizados por coprecipitação a temperatura ambiente. No preparo da solução B, o Na_2CO_3 e o NaOH foram dissolvidos em água destilada, sob resfriamento, de modo a se obter uma concentração de carbonato igual a $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e quantidade de NaOH suficiente para manter o pH de envelhecimento em 10. Tal solução foi adicionada a um reator de teflon de 250mL de capacidade e a solução A foi gradativamente adicionada a esta solução, numa taxa de 60mLh^{-1} , sob agitação. Ao final da adição, a solução foi mantida sob agitação até que se completassem 4h. Em seguida ocorreu a etapa de cristalização com pH constante igual a 10 por 18 h a 60°C . O sólido resultante foi

filtrado e lavado com água deionizada a quente (temperatura entre 80 e 90°C) até atingir pH neutro e, em seguida, foi seco em estufa a 100 °C por 12 h.

No método 3, adaptado de CHUAYPLOD e TRAKARNPRUK (2009), 90 mL da solução A, de concentração dos cátions igual a 1,4 mol L⁻¹, foram adicionados vagarosamente, numa taxa de 60 mLh⁻¹, a 120 mL da solução de (NH₄)₂CO₃ 0,94 molL⁻¹ (solução B) sob agitação, sendo o pH mantido em 11 pela adição de NH₄OH. A mistura foi agitada a 65°C, por 3 h, e em seguida foi filtrada e o sólido obtido lavado com água deionizada a quente (temperatura entre 80 e 90°C) até atingir pH neutro. Em seguida, foi e seco em estufa a 100°C por 12 h.

2.2.1.2. Tratamento térmico dos precursores

Duas metodologias foram avaliadas para o tratamento térmico dos precursores visando a obtenção das formas cataliticamente ativas:

- a) calcinação sob corrente de ar (50mLmin⁻¹) a 450°C por 8h com taxa de aquecimento igual a 5°Cmin⁻¹ e patamares a cada 100°C durante 1h a partir de 150°C;
- b) calcinação a 750 °C por 2h, sob atmosfera estática utilizando uma mufla.

Os catalisadores assim obtidos foram denominados Mg/La 9:1 (X)-T, onde X corresponde ao método de preparo (1, 2 ou 3) e T corresponde à temperatura de calcinação.

2.2.2. Investigação da influência da composição química dos catalisadores

Uma vez selecionada a metodologia de preparação mais adequada (escolha do agente precipitante e seleção das condições de calcinação, item 3.1.4), que foram a utilização da solução de (NH₄)₂CO₃ e NH₄OH como agente precipitante (método 3) e a calcinação a 450°C sob corrente de ar, foram preparados os catalisadores das séries Mg/La e Al/La.

Assim, para a série Mg/La, a solução A foi preparada pela dissolução do Mg(NO₃)₂·6H₂O e do La(NO₃)₃·9H₂O em 100 mL de água deionizada, de modo a obter-se uma concentração molar [Mg + La] igual a 1,4 mol L⁻¹ e razão molar Mg/La igual a 9:1, 1:1 e

1:9. Para a série Al/La ela foi preparada segundo procedimento idêntico, substituindo-se o sal de magnésio pelo $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, mas mantendo-se as mesmas concentrações molares, isto é, concentração molar $[\text{Al} + \text{La}]$ igual a $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ e razão molar Al/La igual a 9:1, 1:1 e 1:9.

A obtenção das formas cataliticamente ativas se deu pela calcinação dos precursores de acordo com a metodologia descrita anteriormente (item 2.2.1.2 (a)). Os catalisadores preparados foram denominados Mg/La Y e Al/La Y, onde Y corresponde à relação molar nominal entre o Mg e o La ou entre o Al e o La (1:9; 1:1; 9:1).

2.3.Caracterização Físico-Química dos Catalisadores

2.3.1.Espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP/OES)

A composição química global das amostras foi determinada através da técnica de espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado, utilizando-se um espectrômetro Thermo Scientific, modelo ICAP 6000 Series. As linhas de emissão monitoradas foram 309,3 nm para o Al, 279,6 nm para o Mg e 412,3 nm para o La.

Para a realização das análises, 50 mg das amostras Mg/La precursoras foram dissolvidos em 8 mL ácido nítrico (HNO_3) concentrado, previamente purificado por destilação. No caso das amostras da série Al/La, 50 mg dos precursores foram dissolvidos em 8 mL ácido clorídrico (HCl), 3 mL ácido nítrico (HNO_3) e 2 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Para as duas séries, o sistema foi submetido a aquecimento em banho-maria a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, para a completa solubilização. A solução resultante foi, então, adequadamente diluída com água purificada e levada para leitura do sinal de emissão.

2.3.2.Difratometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X foi utilizada com a finalidade de identificar as fases cristalinas presentes tanto nas amostras sintetizadas (precursores) como nos catalisadores obtidos após o tratamento térmico dos precursores a 450 e $750 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os difratogramas foram registrados num difratômetro de raios X Miniflex/Rigaku, utilizando-se radiação de $\text{CuK}\alpha$, com voltagem 30 kV e corrente de 15 mA. Os espectros foram registrados em ângulos de Bragg (2θ) crescentes, partindo-se de 2° , com passos de $0,05^\circ$ até 80° , sendo o tempo de contagem fixo em 2 s por passo.

A identificação das fases presentes foi realizada com o auxílio do software MDI Jade, da Materials Data Inc., empregando-se os arquivos de dados do International Centre for Diffraction Data ICDD PDF-2 Database (APÊNDICE B). Este software compara os picos presentes nos difratogramas (posição e intensidade) com aqueles presentes em estruturas conhecidas, cujos difratogramas estão armazenados em seu banco de dados. As fases identificadas são representadas ao longo do texto com a sigla JPCDS seguida do número de identificação no software.

2.3.3. Análise textural

A análise textural dos catalisadores sintetizados foi realizada no equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) modelo 2020 da Micromeritics, por meio da adsorção e dessorção do N_2 a -196°C , obtendo a área específica BET, área e o volume de microporos pelo método t (usando a equação de Harkins e Jura) e a área, o volume e a distribuição de mesoporos pelo método BJH, sendo utilizado o ramo de adsorção para determinar o volume de mesoporos.

As amostras (200 mg) foram pré-tratadas *in-situ* sob vácuo a 450°C , por uma noite. Em seguida, a amostra era pesada sem exposição ao ar para determinação da massa real e submetidas à análise.

2.3.4. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

Algumas amostras de catalisador foram analisadas por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). As análises foram realizadas em uma estação de análise de superfícies que opera em UHV (ultra alto vácuo), usando um espectrômetro eletrônico equipado com um analisador hemisférico PHOIBOS 150, um canhão de Raios X XR-50 de duplo anodo e

utilizando a radiação não-monocromática de $AlK\alpha$ (1486,6 eV). O anodo foi operado na voltagem de 10 kV e corrente de 10 mA. Foram registrados os espectros gerais com energia de passagem (*pass energy*) de 50 eV e os espectros em alta resolução com energia de passagem de 20 eV. A raia do C1s a 284,8 eV foi utilizada como referência interna para correção do deslocamento das energias de ligação que ocorre em função das cargas superficiais. Os espectros foram corrigidos por subtração do background usando-se o método Shirley e ajustados usando-se o software CasaXPS versão 2.3.14. As composições foram calculadas usando-se as bandas características de Al2p e La3/2d e La5/2d.

As amostras foram analisadas após tratamento térmico a 450°C e montadas sob fita dupla face para fixação no porta amostra. Para a análise a amostra passou sucessivamente por câmaras de vácuo crescente: pré-câmara (10^{-3} mbar), câmara intermediária (10^{-6} – 10^{-9} mbar) e câmara UHV (ultra high vacuum, $< 3 \times 10^{-9}$ mbar). Durante a análise, a pressão na câmara UHV foi mantida na faixa entre 5×10^{-10} e 1×10^{-9} mbar.

2.3.5. Avaliação da lixiviação de espécies básicas e de íons metálicos

Para a investigação da lixiviação das espécies básicas foi utilizada a metodologia descrita por RAHUL et al. (2011). Num procedimento típico, 250 mg de amostra foram suspensos em 25 mL de água, sendo o sistema deixado sob agitação durante 1 h. Em seguida, o sistema foi submetido a filtração e 2,5 mL de fenolftaleína 1% em metanol foram adicionados ao filtrado, que foi, então, titulado com ácido benzoico diluído em metanol com concentração igual a 0,01 mol/L.

No caso das amostras de Mg/La preparadas pelos diferentes métodos (item 2.2.1.1), foi investigado também se a lixiviação das espécies básicas era acompanhada da lixiviação dos íons metálicos presentes no catalisador. Para isso, uma fração do filtrado que foi titulado com ácido benzóico foi diluída adequadamente e analisada por espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP/OES) para determinar o teores de Mg e La. Para estas determinações foi utilizado o espectrômetro Thermo Scientific, modelo ICAP 6000 Series. As linhas de emissão monitoradas foram 279,6 nm para o Mg e 412,3 nm para o La.

No caso da determinação das quantidades de Na lixiviadas foi empregada a técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização por chama. As medidas foram realizadas

empregando-se a linha de absorção do Na a 589 nm em um espectrômetro Perkin Elmer AAnalyst 300.

2.4. Caracterização das Propriedades Básicas

A quantidade e a força dos sítios básicos e são características importantes dos catalisadores sólidos básicos e seu conhecimento é fundamental para a compreensão do desempenho destes materiais nos diferentes processos em que tomam parte. No entanto, diferentemente do que ocorre na caracterização das propriedades ácidas dos catalisadores, não existem técnicas que possam ser consideradas definitivas e totalmente confiáveis para a caracterização das propriedades básicas. Assim, a literatura relata o uso de diferentes técnicas baseadas no uso de indicadores de Hammett, de reações modelo (transformação do 2-propanol, retroaldolização do diacetona álcool, etc) e ainda de quimissorção de moléculas sonda ácidas (TPD de CO₂, FTIR de CO₂, FTIR de pirrol, etc) (HATTORI, 1995).

No presente trabalho as técnicas investigadas serão as baseadas no uso de indicadores de Hammett, na reação modelo de transformação do 2-propanol e na dessorção a temperatura programada do CO₂.

2.4.1. Dessorção de CO₂ à temperatura programada (TPD CO₂)

As propriedades básicas dos sólidos foram determinadas através da dessorção do dióxido de carbono à temperatura programada (TPD CO₂), em uma unidade TPD/TPR dotada de detector de condutividade térmica. Esta técnica permite avaliar a distribuição da força relativa, bem como a densidade de sítios básicos presentes no material. Os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento *in situ*, para a retirada de possíveis impurezas adsorvidas, que consistia na calcinação de cerca de 200mg do material, sob corrente de gás hélio (30 mL min⁻¹), partindo-se da temperatura ambiente até 450 °C, a uma taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹, sendo a seguir, mantidos nessa temperatura por 10h.

Após o tratamento térmico, a amostra era resfriada a 50 °C e iniciava-se a primeira etapa de adsorção com a passagem de uma corrente de 30 mL min⁻¹ de uma mistura gasosa

contendo 4 % v/v de CO₂ em He. Após a adsorção, era realizada a dessorção do CO₂ fisissorvido a 50 °C, pela passagem de uma corrente de He (30 mL min⁻¹). Com o objetivo de quantificar o CO₂ fisissorvido, era feito um novo ciclo de adsorção da mistura CO₂/He seguida da dessorção sob corrente de He. Só então, era iniciada a dessorção a temperatura programada do CO₂ (TPD de CO₂), sob corrente de He de 30 mL min⁻¹, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹ até 450°C, permanecendo nesta temperatura por 1 h.

Determinou-se a densidade total de sítios básicos usando-se a quantidade de CO₂ adsorvido quimicamente a 50°C. Estes valores foram obtidos pela diferença entre a quantidade total adsorvida e a adsorvida fisicamente.

2.4.2. Transformação do 2-Propanol

A reação modelo de transformação do 2-propanol foi utilizada com o objetivo de identificar os tipos de sítios ácido-básicos presentes nos catalisadores estudados (séries Mg/La e Al/La). Esta reação apresenta rotas reacionais de formação de produtos bem definidas, o que permite a identificar o tipo e a força dos sítios ácidos e/ou básicos presentes.

Os testes catalíticos foram realizados em fase vapor nas seguintes condições experimentais:

- pressão atmosférica;
- temperatura do saturador = 20°C;
- gás de arraste = N₂;
- relação molar N₂/2-propanol = 23;
- temperatura de reação = 350°C;
- velocidade espacial (WHSV) = 13,0 h⁻¹.

Os produtos de reação foram analisados em linha por cromatografia em fase gasosa empregando um cromatógrafo VARIAN, Modelo CP 3800, com detector por ionização em chama (FID) e coluna capilar PORAPLOT Q-HT

2.4.3. Análises qualitativa e quantitativa utilizando indicadores de Hammett

A determinação da força dos sítios básicos presentes nos materiais estudados foi determinada, qualitativamente, através do uso de indicadores de Hammett, de acordo com a metodologia descrita por FRAILE et al. (2009). Para tal, 25 mg do catalisador foram adicionados a 1,0 mL de uma solução metanólica 0,1 % do indicador, a mistura foi agitada e, em seguida, deixada em repouso por 1 h. Ao final deste período observava-se a coloração do sólido. Os indicadores de Hammett utilizados são apresentados na Tabela 2, juntamente com os valores de pK_a e as colorações correspondentes às formas ácida e básica.

Tabela 2- Indicadores de Hammett utilizados para medidas de basicidade

Indicador	Meio ácido	Meio básico	pK _a
Vermelho Neutro	Incolor	Vermelho	6,8
Azul de bromotimol	Amarelo	Azul	7,2
Fenolftaleína	Incolor	Rosa	9,3
4-nitroanilina	Amarelo	Laranja	18,4

Fonte: Adaptado de MASUDA *et al.* 2006.

Já a determinação quantitativa da basicidade dos sólidos estudados foi estabelecida pela técnica de titulação com ácido benzóico, segundo metodologia também apresentada por FRAILE et al (2009). Uma suspensão contendo 15 mg do catalisador e 2 mL de uma solução de indicador de Hammett em tolueno 0,1 mg mL⁻¹ foi agitada por 30 min e, em seguida, titulado com a solução de ácido benzoico 0,01 mol L⁻¹. até a mudança de cor do indicador. Os indicadores de Hammett utilizados foram os mesmos empregados para avaliação qualitativa da força básica dos sítios.

2.5.Avaliação Catalítica

2.5.1.Testes catalíticos com óleo refinado

O sistema reacional utilizado para a execução da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol consistiu em um reator Parr de aço inox modelo 4843 de 50mL de capacidade, dotado de controle de temperatura, pressão e agitação. Os catalisadores eram pré-ativados *ex-situ*, de acordo com o método de calcinação descrito no item 2.2.1.2 e rapidamente transferidos para o reator contendo a mistura óleo/álcool. A ordem de adição dos reagentes no meio reacional: primeiramente o óleo, depois o álcool e por fim o catalisador, foi aquela estabelecida por VEIGA (2009). O sistema era, então, aquecido até a temperatura de reação, permanecendo nesta temperatura pelo tempo necessário para que a reação se processasse.

Os testes catalíticos foram realizados em fase líquida, sob pressão autógena, às temperaturas de 130, 180 e 200 °C, empregando-se uma velocidade de agitação de 500 rpm (VEIGA, 2009), uma relação molar metanol/óleo de soja igual a 45 e um tempo de reação de 4 h. A concentração de catalisador empregada foi de 5% m/m, definida em função da massa de óleo de soja (7,75 g, Massa molar = 850 gmol⁻¹). Com relação às temperaturas estudadas, a de 200 °C foi escolhida em função da faixa de temperatura (200 a 250 °C) utilizada pela tecnologia Esterfip-H™, sendo que a tendência atual, tanto acadêmica quanto industrial, é a de busca por processos com temperaturas mais baixas; a temperatura de 180°C, foi selecionada em função dos resultados de VEIGA (2009), que a apontaram como a temperatura ótima no caso da relação molar metanol/óleo igual a 45; finalmente, na busca por condições reacionais mais brandas, foi escolhida a temperatura de 130 °C.

Ao final de cada teste, o sistema era resfriado à temperatura ambiente e o produto obtido era colocado em um funil de separação para garantir a separação completa das fases, por decantação. Após 24h, a fase contendo a mistura de ésteres metílicos era removida. Quando necessário, utilizava-se a centrifugação para garantir uma melhor separação das fases. O metanol residual era eliminado por evaporação rotativa a vácuo.

Visando estabelecer o rendimento em ésteres metílicos (biodiesel) obtido, o produto obtido era analisado por cromatografia em fase gasosa em um cromatógrafo VARIAN 3800, equipado com coluna capilar Carbowax 20 M de 30 m e detector de ionização por chama. Foi

utilizado heptadecanoato de metila como padrão interno solubilizado em n-heptano para a determinação do conteúdo de ésteres, expresso em termos de percentagem em massa, como descrito na norma europeia EN14103. Um cromatograma típico é apresentado no APÊNDICE C.

2.5.2. Testes catalíticos utilizando carga ácida modelo

O comportamento catalítico dos materiais preparados também foi analisado frente ao uso de uma carga ácida modelo. Esta carga era composta de óleo de soja comercial e ácido oleico e apresentava uma concentração de 10 % em ácido. Os testes catalíticos foram realizados em condições reacionais idênticas às empregadas com o óleo refinado (item 2.5.1), isto é: reação em fase líquida, sob pressão autógena, às temperaturas de 130, 180 e 200°C, empregando-se relação molar metanol/(óleo de soja e ácido oleico) igual a 45, tempo de reação de 4 h e velocidade de agitação de 500 rpm. A concentração de catalisador empregada foi de 5% m/m, definida em função da massa de óleo de soja e ácido oleico. O rendimento em ésteres metílicos (biodiesel) foi determinado por cromatografia em fase gasosa, segundo a metodologia descrita no item 2.5.1. A conversão de ácido oleico e o teor deste ácido no biodiesel final foram medidos por titulação com uma solução de NaOH (0,04 mol L⁻¹) usando-se um titulador automático Metler modelo DL 25. A metodologia para os cálculos de conversão total do ácido graxo, do rendimento total em ésteres metílicos e da contribuição das reações de esterificação e transesterificação a este rendimento é mostrada no APÊNDICE D.

2.5.3. Reuso dos catalisadores

Para avaliar a estabilidade do catalisador com melhor performance nos testes anteriores foram realizados testes catalíticos reutilizando o catalisador em questão (Al/La 9:1). Os testes foram realizados a 200°C, empregando-se o óleo refinado, numa proporção metanol/óleo igual a 45, concentração de catalisador igual a 5% m/m, definida em relação á massa de óleo de soja, velocidade de agitação de 500 rpm e tempo de reação de 4 h. Após a primeira reação, os reagentes e produtos permaneceram em repouso no reator durante 24h

para decantar o catalisador presente na suspensão, o sobrenadante foi, então, removido com auxílio de uma pipeta e transferido para um funil de separação com a finalidade de separar as fases reacionais para posterior análise, de acordo com o procedimento descrito no item 2.5.1. Uma nova mistura metanol/óleo de soja (razão molar 45) foi, então, adicionada ao catalisador que permaneceu no reator para a realização da segunda reação. O procedimento de reutilização do catalisador foi realizado até que o rendimento em ésteres metílicos se estabilizasse, o que ocorreu após a terceira reação.

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1.Investigação de metodologia de preparo

Nesta etapa do trabalho foi investigada a influência da metodologia de preparação sobre as propriedades físico-químicas e catalíticas dos catalisadores à base de Mg e La com composição nominal Mg/La 9:1. Neste sentido, foram investigadas três metodologias de síntese, pelas quais os materiais precursores foram preparados por coprecipitação pela ação de três reagentes precipitantes diferentes: (1) ureia; (2) $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ e (3) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$. Um outro parâmetro de preparação estudado foi a temperatura de calcinação do precursor para obtenção da forma cataliticamente ativa. A seleção do procedimento mais adequado foi realizada com base na avaliação do desempenho dos catalisadores preparados perante a transesterificação do óleo de soja com metanol associado às características físico-químicas dos mesmos, incluindo a possível lixiviação de espécies básicas e/ou de íons metálicos para o meio reacional.

3.1.1.Caracterização físico-química

3.1.1.1.Análise química

A Tabela 4 compara os valores de razão molar Mg/La do gel de síntese e os obtidos para as amostras sintetizadas, calculados a partir dos dados da análise química (ICP/OES). Observa-se que, independente do agente precipitante utilizado, a relação molar Mg/La das amostras sintetizadas mostrou-se inferior à dos géis de síntese correspondentes, indicando incorporação do Mg menor que a esperada. Tendências semelhantes foram reportadas na literatura para materiais nos quais catalisadores de Mg-La ou de Mg-La-Al foram preparados por coprecipitação (ANGELESCU et al., 2004, CHUAYPLOD e TRAKARNPRUK, 2009, DESMARTIN-CHOMEL *et al.*, 2010; MONAKHOVA *et al.*, 2012).Particularmente nos estudos realizados por DESMARTIN-CHOMEL *etal.*(2010), foi observada não apenas a

precipitação do Mg inferior a esperada para todos os materiais estudados ($2 < \text{Mg/La} < 20$), como também o fato que a razão molar Mg/La obtida foi tanto menor que o valor teórico quanto maior o teor de La no catalisador.

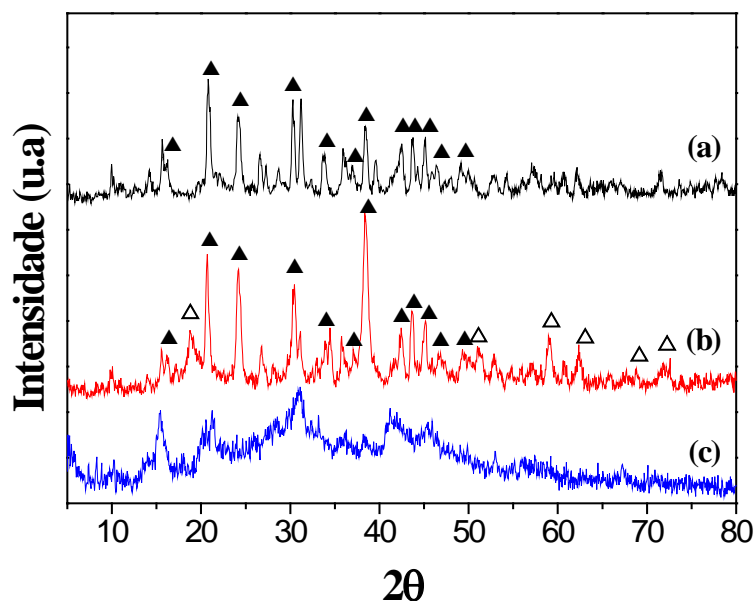
Tabela 4- Composição química dos compostos de Mg/La precursores.

Amostra	Agente precipitante	Razão molar Mg/La	
		Gel de síntese	Sólido obtido
Mg/La 9:1 (1)	Ureia	9,0	5,1
Mg/La 9:1 (2)	NaOH/Na ₂ CO ₃	9,0	6,0
Mg/La 9:1 (3)	(NH ₄) ₂ CO ₃ /NH ₄ OH	9,0	4,2

3.1.1.2. Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X dos precursores Mg/La 9:1 preparados pelos métodos 1, 2 e 3 (amostras sintetizadas e não submetidas ao tratamento térmico) são apresentados na Figura 7. Os resultados indicam que o agente precipitante influenciou de modo significativo a cristalinidade e a natureza das fases formadas.

Figura 7- Difractogramas de raios X das amostras de Mg/La 9:1 sem calcinar (precursores) preparadas pelos métodos 1 (uréia) (a), 2 (NaOH/Na₂CO₃) (b) e 3 ((NH₄)₂CO₃/NH₄OH) (c). (▲) fase La₂(CO₃)₂(OH)₂.H₂O; (△) fase Mg(OH)₂.



Para a amostra Mg/La 9:1 (2), observa-se a coexistência das fases $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com estrutura do tipo brucita (JPCDS 07-0239) e $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JPCDS 46-0368), enquanto para a amostra Mg/La 9:1 (1) apenas a fase $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JPCDS 46-0368) foi observada. Já a amostra Mg/La 9:1 (3) apresentou-se como um material com baixíssima cristalinidade, no qual não foi possível identificar a formação de fases cristalinas.

Os resultados obtidos para a amostra Mg/Al 9:1 (2) mostram-se consistentes com os relatados por DESMARTIN-CHOMEL et al. (2010) para os precursores de catalisadores Mg/La preparados por coprecipitação ($\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KOH}$ como precipitante) em ampla faixa relações molares Mg/La. Para estes materiais, independentemente da composição, as análises por difratometria de raios X indicaram a coexistência das fases $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -brucita, em menor quantidade, e hidróxi-carbonato de lantânio, ($\text{La}(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Segundo CHUAYPLOD e TRAKARNPRUK (2009), que também relataram a presença de carbonatos e hidróxicarbonatos de lantânio nos precursores de catalisadores Mg/Al/La, a formação destas espécies estaria associada ao forte caráter aniônico do lantânio, o qual favoreceria a formação das espécies carbonato desde os estágios iniciais da coprecipitação.

Os resultados das análises por difratometria de raios X das amostras de Mg/La 9:1 após o tratamento térmico a 450 e 750°C são apresentados na Figura 8 e Figura 9, respectivamente. Para as amostras sintetizadas pelos métodos 1 (ureia) e 2 ($\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$), o tratamento térmico a 450°C levou à formação de duas fases cristalinas de carbonato de lantânio sendo uma La_2CO_5 (JPCDS 23-0320) e a outra $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JPCDS 48-1113),

coexistindo com a fase MgO-periclase (JPCDS 45-0946). No caso da amostra Mg/La 9:1 (3), na qual foi usado $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ como agente precipitante, observou-se a formação das fases cristalinas do MgO-periclase (JPCDS 45-0946) e $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JPCDS 48-1113). Estes resultados sugerem que a temperatura de calcinação de 450°C , embora promova uma alteração na natureza das fases carbonato presentes no precursor, é insuficiente para a decomposição completa das mesmas, de modo que a formação do óxido de lantânio não é observada nesta temperatura. Observações semelhantes foram realizadas por FRAILE et al. (2010) no caso de amostras contendo lantânio e calcinadas a 500°C .

No caso das amostras calcinadas a 750°C , independentemente da metodologia de preparo dos precursores, foram identificadas a presença das fases La_2O_3 (JPCDS 05-0602) e MgO-periclase (JPCDS 45-0946), indicando que nesta temperatura ocorre a decomposição completa das fases carbonato presentes no precursor. Resultados similares foram reportados por BABU et al (2008) e por DESMATIN-CHOMEL et al. (2010) no caso de amostras de Mg/La calcinadas a 650°C , embora estes últimos tenham relatado apenas a formação do La_2O_3 . Segundo FRAILE et al. (2010) a decomposição das espécies de carbonato de lantânio só ocorreria a temperaturas superiores a 600°C , o que levaria a materiais com boa cristalinidade nos quais coexistiriam as fases óxido misto de Mg e La, La_2O_3 e MgO.

Figura 8 Difratogramas de raios X das amostras de Mg/La 9:1 calcinadas a 450°C preparadas pelos métodos 1 (uréia) (a), 2 ($\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$) (b) e 3 ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$) (c). (\blacktriangledown) fase La_2CO_5 ; (∇) fase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; (\bullet) fase MgO.

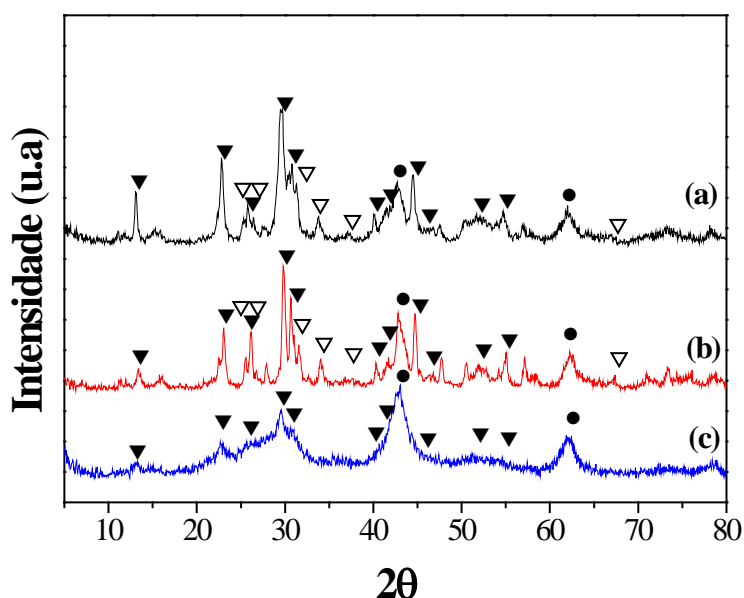
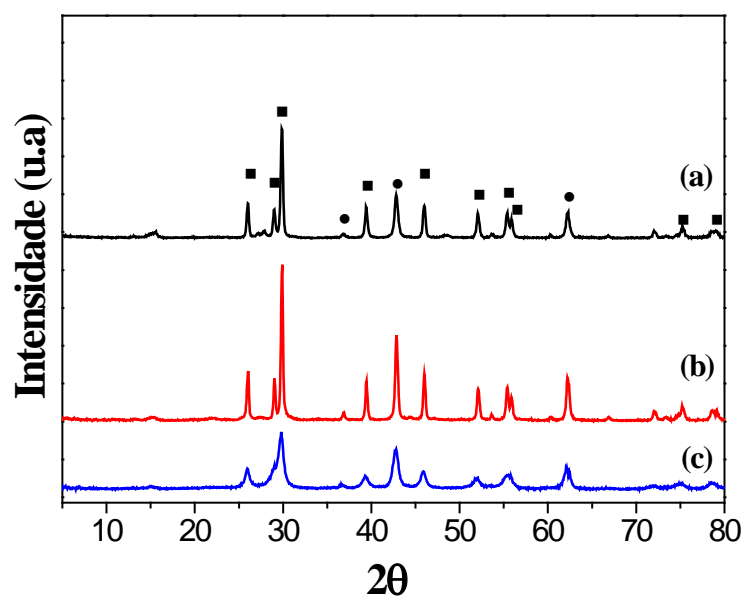


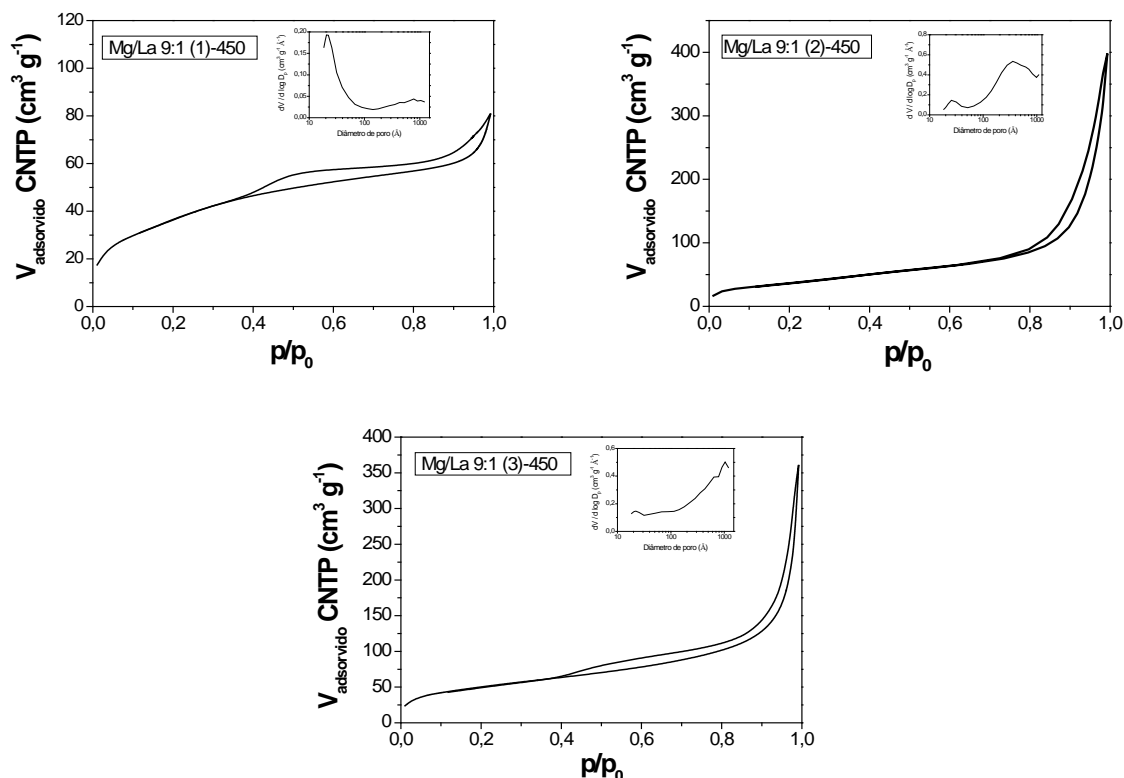
Figura 9- Difratomogramas de raios X das amostras de Mg/La 9:1 calcinadas a 750°C preparadas pelos métodos 1 (uréia) (a), 2 (NaOH/Na₂CO₃) (b) e 3 ((NH₄)₂CO₃/NH₄OH) (c). (■) fase La₂O₃; (●) fase MgO.



3.1.1.3. Caracterização textural

As isotermas de fisissorção de N₂ a -196°C e a distribuição de diâmetro de poros dos catalisadores de Mg/La tratados termicamente a 450°C são apresentadas na Figura 10, enquanto os valores de área específica BET, área externa e volume de poros (micro e mesoporos) são mostrados na Tabela 5.

Figura 10- Isotermas de fisissorção de N_2 e distribuição de tamanho de poros das amostras de Mg/La 9:1 calcinadas a 450°C preparadas pelos métodos 1 (uréia), 2 ($\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$) e 3 ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$).



Observa-se que as características texturais destes materiais foi afetada pela metodologia de síntese. Assim, a amostra sintetizada pelo método 1 (ureia como agente precipitante) apresenta-se como um sólido mesoporoso em cuja isoterma identifica-se um ciclo de histerese do tipo H3, sugerindo que ela seja formada por agregados não rígidos de partículas na forma de placa, que originam poros em formato de fenda. A análise da distribuição de diâmetro de poros mostra a presença predominante de mesoporos com diâmetro médio entre 20 e 30 Å. Já amostra sintetizada pelo método 2 (Mg/Al 9:1 (2)-450) apresenta uma isoterma típica de sólido não poroso, sendo que o crescimento assintótico dos dois ramos da isoterma em p/p_0 próximo à unidade, sugere o preenchimento dos espaços interpartícula com o adsorbato condensado. A amostra preparada pelo método 3 (Mg/Al 9:1 (3)-450) mostra-se também como um material mesoporoso em cuja isoterma identifica-se o ciclo de histerese do tipo H3, porém associado a um crescimento assintótico em p/p_0 tendendo à unidade. Assim, além da condensação capilar nos mesoporos, ocorre também o

preenchimento dos espaços interpartícula. A distribuição de diâmetro de poros indica a presença de mesoporos com distribuição ampla de tamanhos.

O aumento da temperatura de calcinação para 750°C modificou as características texturais dos catalisadores, quando comparados aos calcinados a 450°C. Como mostrado na Tabela 3.2, independentemente da metodologia de preparo, houve uma redução significativa da área específica BET, que situaram-se na faixa entre 20 e 50 m²g⁻¹. Os valores de área específica obtidos mostram-se coerentes com os reportados por BABU et al. (2008) e por DESMARTIN-CHOMEL et al. (2010) para catalisadores de Mg/La calcinados a 650°C. Quanto ao volume de mesoporos, observou-se uma diminuição importante no caso das amostras Mg/Al 9:1 (2)-750 e Mg/Al 9:1 (3)-750, enquanto que para a amostra Mg/Al 9:1 (1)-750 ele não foi afetado pela temperatura de calcinação.

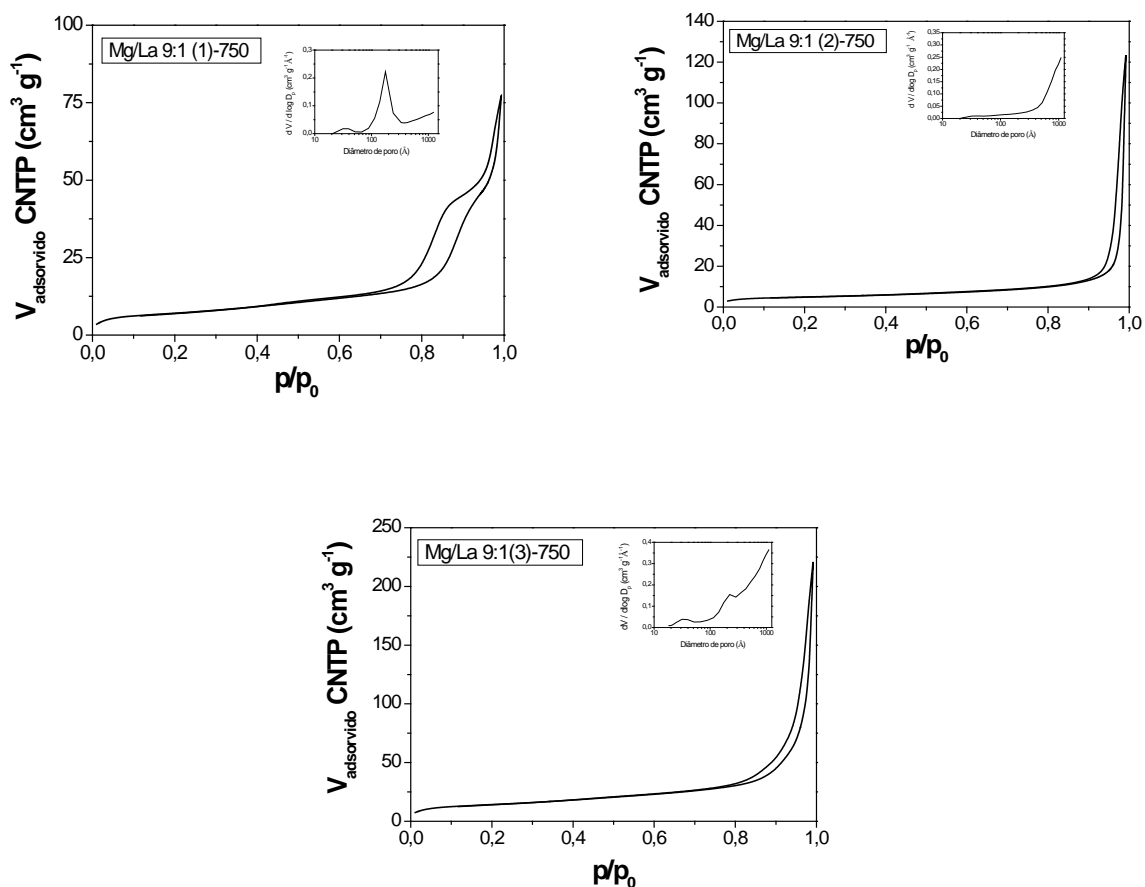
A análise das isotermas de fisissorção de N₂ (Figura 11) indica que, apesar da área específica baixa, a amostra preparada pelo método 1 (Mg/Al 9:1 (1)-750) é um sólido mesoporoso, com distribuição bimodal de diâmetro de poros. Já as amostras Mg/Al 9:1 (2)-750 e Mg/Al 9:1 (3)-750 são sólidos não porosos, sendo os ciclos de histerese observados nas isotermas associado ao preenchimento dos espaços interpartícula com o adsorbato condensado. As distribuições de tamanho de poros confirmam esta proposta.

Tabela 5 Caracterização textural dos catalisadores Mg/La 9:1.

Amostra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{externa} ^(a) (m ² g ⁻¹)	V _{micro} ^(a) (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} ^(b) (cm ³ g ⁻¹)
Mg/La 9:1 (1)-450	136	136	0,000	0,100
Mg/La 9:1 (2)-450	134	134	0,000	0,500
Mg/La 9:1 (3)-450	183	183	0,000	0,424
Mg/La 9:1 (1)-750	35	20	0,002	0,099
Mg/La 9:1 (2)-750	23	10	0,003	0,080
Mg/La 9:1 (3)-750	50	40	0,005	0,213

(a) t-plot; (b) Método BJH

Figura 11- Isotermas de fisissorção de N₂ e distribuição de tamanho de poros das amostras de Mg/La 9:1 calcinadas a 750°C preparadas pelos métodos 1 (uréia), 2 (NaOH/Na₂CO₃) e 3 ((NH₄)₂CO₃/NH₄OH).



3.1.1.4. Avaliação da lixiviação de íons metálicos e de espécies básicas

Foram realizados ensaios para verificar a ocorrência de lixiviação tanto dos íons metálicos (Mg^{2+} , La^{3+} e Na^+) presentes nos catalisadores, que poderiam contaminar o biodiesel produzido, quanto de espécies básicas, cuja presença no meio reacional poderia promover a transesterificação em meio homogêneo. A Tabela 6 compara as quantidades de Mg e Na lixiviadas, sendo que não foi observada lixiviação do La em nenhuma das amostras. Observa-se que, no caso das amostras preparadas pelo método 2 ($\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$), independentemente da temperatura de calcinação ocorreu lixiviação de quantidades elevadas de sódio, indicando que este elemento permaneceu ocluído no precursor, mesmo após intensa lavagem. A presença de íons de metais alcalinos ocluídos nos catalisadores, mesmo após exaustiva lavagem durante a preparação, foi mencionada por DESMARTIN-CHOMEL et al. (2010). Com relação ao Mg, observa-se que a lixiviação foi mais significativa nas amostras calcinadas a 750°C.

Tabela 6- Concentração de íons lixiviados.

Amostra	Na (μgL^{-1})	Mg (μgL^{-1})
Mg/La 9:1 (1)-450	0	11,3
Mg/La 9:1 (2)-450	226	2,7
Mg/La 9:1 (3)-450	0	11
Mg/La 9:1 (1)-750	0	58,9
Mg/La 9:1 (2)-750	220	98
Mg/La 9:1 (3)-750	0	65,7

Na Tabela 7 são mostrados os resultados da avaliação da lixiviação de espécies básicas para o meio reacional. Pode-se observar que a amostra sintetizada com $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ não lixiviou tais espécies na temperatura de calcinação mais baixa, porém liberou concentrações maiores que as demais quando a temperatura de calcinação foi elevada.

Tabela 7- Quantificação da lixiviação de espécies básicas.

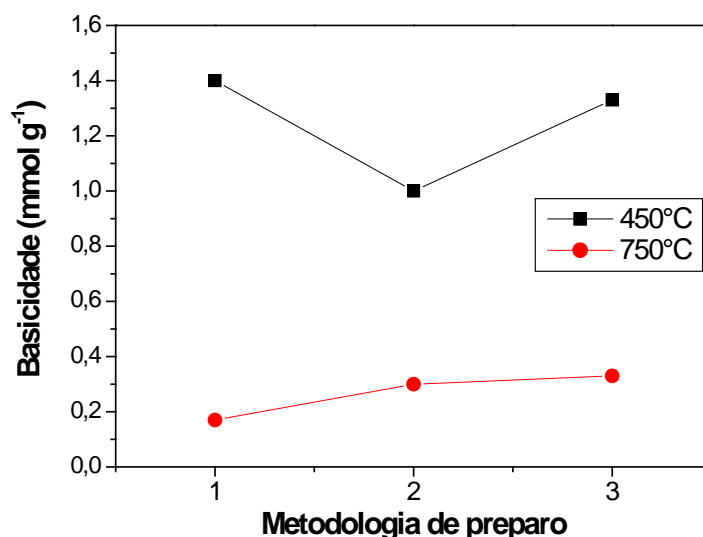
Amostra	Volume de ácido consumido na titulação (mL)	Concentração (μmolg^{-1})
Mg/La 9:1 (1)-450	15,0	0,33
Mg/La 9:1 (2)-450	9,5	0,21
Mg/La 9:1 (3)-450	0,0	0
Mg/La 9:1 (1)-750	1,1	0,015
Mg/La 9:1 (2)-750	1,8	0,024
Mg/La 9:1 (3)-750	11,8	0,16

3.1.2. Caracterização das propriedades básicas com indicadores de Hammet

A presença de sítios básicos foi confirmada pelo uso dos indicadores de Hammett. Para todos os catalisadores observou-se a mudança de cor dos indicadores vermelho neutro ($pK_a = 6,8$), azul de bromotimol ($pK_a = 7,2$) e fenolftaleína ($pK_a = 9,3$), mas não foi verificada mudança de cor quando o indicador 4-nitroanilina ($pK_a = 18,4$) foi investigado. Constatou-se, assim, que a força dos sítios básicos presentes nas amostras se distribui em uma ampla faixa, que pode ser representada da seguinte forma $18,4 > H_+ > 6,8$, onde H_+ é a força do sítio.

A determinação da quantidade de sítios básicos presentes nos catalisadores foi medida através de titulação com ácido benzoico usando-se a fenolftaleína ($pK_a = 9,3$) como indicador. A Figura 3.6 compara os resultados de basicidade em mmol/g dos catalisadores que apresentam sítios básicos capazes de mudar a cor da fenolftaleína, isto é, com força maior que 9,3. Pode-se observar que, independentemente da metodologia de preparo, o aumento da temperatura de calcinação diminuiu a concentração de sítios básicos. No caso das amostras calcinadas a 450°C , a maior quantidade de sítios básicos foi observada para as amostras preparadas pelos métodos 1 e 3 (uso de uréia e de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ como reagentes precipitantes, respectivamente). A amostra preparada pelo método 3 apresentou a maior concentração de sítios básicos dentre as calcinadas a 750°C .

Figura 12- Resultados de densidade de sítios básicos medida através da titulação dos sólidos, calcinados a 450 e 750°C , com ácido benzoico na presença do indicador fenolftaleína.



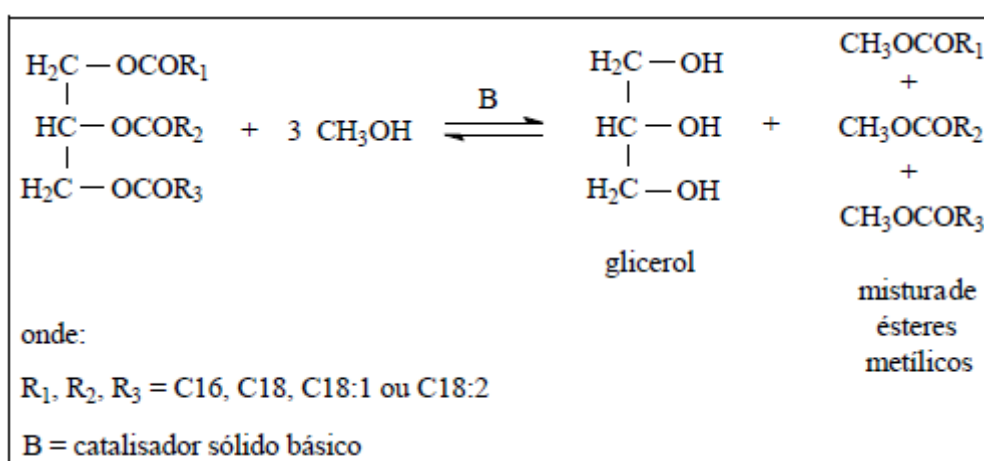
Embora o método de titulação com indicadores de Hammett tenha sido utilizado em estudos recentes para a determinação das propriedades básicas de sólidos porosos MACLEOD

et al. (2007), é importante ressaltar que esta técnica ainda permanece controversa uma vez que os resultados podem ser afetados pelas interações solvente-suporte (FARCASIU *et al.*, 1997) e pela acessibilidade da molécula sonda aos poros (GATES e CHEUNG, 1998).

3.1.3. Avaliação Catalítica

A comparação dos desempenho catalítico das amostras frente a transesterificação do óleo de soja com metanol foi realizada a 200°C, empregando-se uma relação metanol/óleo igual a 45, concentração de catalisador igual a 5% em relação a massa de óleo e tempo de reação de 4h. A Figura 13 mostra o esquema da reação estudada. O processo global é uma sequência de três reações consecutivas reversíveis nas quais monoglicerídios e diglicerídios aparecem como intermediários. A estequiometria da reação é de 1 mol do triglicerídio e 3 mols do álcool, no entanto, um excesso de álcool é geralmente usado para aumentar o rendimento em ésteres e para facilitar a separação do glicerol formado.

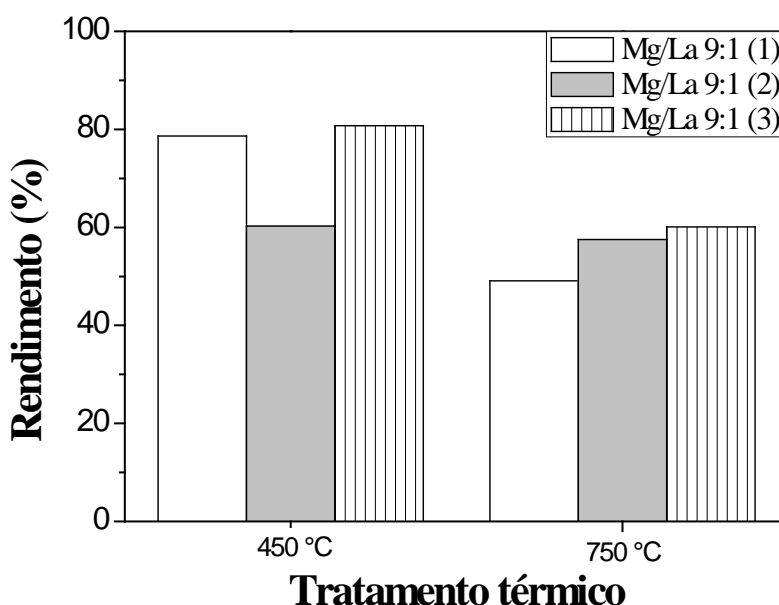
Figura 13- Esquema da reação estudada.



Nas condições experimentais empregadas, a reação formou como produtos principais os ésteres metílicos dos ácidos palmítico (C16), esteárico (C18), oleico (C18:1) e linoleico (C18:2). Os resultados, expressos como rendimento percentual em ésteres metílicos, são

apresentados na Figura 14. Não foi observada a formação de ésteres metílicos quando a reação foi realizada na ausência de catalisador (VEIGA, 2009).

Figura 14- Rendimento em ésteres metílicos obtidos com os catalisadores Mg/La 9:1 calcinados a 450°C e a 750°C preparados pelos métodos 1 (ureia), 2 (NaOH/Na₂CO₃) e 3 ((NH₄)₂CO₃/NH₄OH). (RCH₃OH/óleo = 45; T=200°C; t=4h).



Como mostrado na Figura 14, todos os catalisadores foram ativos perante a reação detransesterificação do óleo de soja com o metanol. No caso das amostras obtidas pelo tratamento térmico dos precursores a 450°C, os rendimentos em ésteres metílicos situaram-se na faixa entre 60 a 81%, sendo os maiores valores observados com os catalisadores preparados pelos métodos 1 e 3. Já para os catalisadores obtidos pelo tratamento térmico a 750°C, os resultados mostram que, para o catalisador preparado pelo método 2, a temperatura de calcinação não afetou o rendimento em biodiesel, enquanto que para as amostras Mg/Al 9:1 (1) e Mg/Al 9:1 (3) foi observada redução significativa.

Independentemente da temperatura em que foi calcinada, a amostra Mg/La 9:1 preparada pelo método 3 ((NH₄)₂CO₃/NH₄OH) mostrou-se a mais ativa e apresentou as maiores concentrações de sítios básicos (Figura 12), área específica BET e volume de

mesoporos. Observa-se que o rendimento em ésteres metílicos demonstra boa correlação com a área específica em conjunto com os valores de quantidade de sítios básicos medida através de titulação com ácido benzoico usando-se a fenolftaleína como indicador, exceto no caso da amostra preparada pelo método 2 e calcinada a 450°C, que apresentou rendimentos inferiores apesar de apresentar alta quantidade de sítios básicos quando comparados com as amostras calcinadas a 750°C.

3.1.4. Conclusões parciais

A avaliação conjunta dos resultados apresentados nos itens anteriores permitiu selecionar a metodologia 3, na qual foi empregada a solução contendo $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$, como agente precipitante, associada à calcinação do precursor a 450°C como o procedimento de síntese mais promissor, tendo em vista que a amostra preparada por esta metodologia apresentou maior atividade catalítica e melhores características básicas e texturais. Além disso, para esta amostra não foi detectada a lixiviação de espécies básicas tituláveis pelo ácido benzoico e a quantidade de magnésio solubilizada no mesmo teste pode ser considerada pouco importante.

De um modo geral, a calcinação a 750 °C produziu catalisadores menos ativos e com menores área específica BET, volume de mesoporos e concentração de sítios básicos, justificando a utilização da temperatura de calcinação de 450°C nas próximas etapas do trabalho.

A presença de espécies de sódio ocluídas no catalisador, passíveis de serem lixiviadas para o meio reacional, foi confirmada para as amostras preparadas pelo método (2) (uso de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ como agente precipitante), de acordo com o mencionado por CANTRELL et al (2005), TITTABUT e TRAKARNPRUK (2008) e FRAILE et al (2010).

3.2. Investigação da influência da composição química dos catalisadores

Uma vez selecionada a metodologia de preparação dos catalisadores mais promissora, numa segunda etapa do trabalho foi estudada a influência da composição química de

catalisadores à base de La sobre as suas propriedades físico-químicas e catalíticas. Duas famílias de catalisadores foram preparadas: Mg/La e Al/La, sendo que para ambas a relação molar M/La (M=Mg ou La) foi variada nominalmente em três níveis 1:9; 1:1 e 9:1. O desempenho catalítico destes materiais foi avaliado na transesterificação metílica do óleo de soja a diferentes temperaturas. Procurou-se discutir o comportamento catalítico destes materiais com base em suas propriedades básicas e texturais.

3.2.1. Catalisadores à base de Mg e La

3.2.1.1. Análise química

A Tabela 8 compara os valores de razão molar do gel de síntese e os obtidos para as amostras de Mg/La sintetizadas, calculados a partir dos dados da análise química (ICP/OES). Como observado anteriormente para as amostras de Mg/La preparadas por diferentes metodologias (item 3.1.1.1), a relação molar Mg/La das amostras sintetizadas foi inferior à dos géis de síntese correspondentes para todas as composições estudadas, confirmando a incorporação do Mg menor que a esperada. Este efeito foi mais significativo para a amostra com maior teor de La (Mg/La 1:9), numa tendência similar à reportada por DESMARTIN-CHOMEL *etal.*(2010).

Tabela 8- Composição química dos precursores de Mg/La.

Amostra	Razão atômica	
	Gel de síntese	Sólido obtido
Mg/La 9:1	9,0	4,2
Mg/La 1:1	1,0	0,5
Mg/La 1:9	0,11	0,01

3.2.1.2. Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X dos precursores de Mg/La (amostras não calcinadas) são mostrados na Figura 15. Observa-se que as amostras com teores de magnésio mais elevados (Mg/Al 1:1 e Mg/Al 9:1) mostraram-se materiais predominantemente amorfos, em cujos perfis são observados picos com baixa intensidade não tendo sido possível identificar fases cristalinas. Já a amostra com maior teor de La (Mg/La 1:9) apresentou elevada cristalinidade, associada à presença da fase $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JPCDS 28-0512).

Os difratogramas de raios X das amostras calcinadas a 450°C estão apresentados na Figura 16. Como no caso do precursor, a amostra Mg/La 1:9 apresentou elevada cristalinidade, tendo sido identificada a presença das fases La_2CO_5 (JPCDS 23-0320) e $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JPCDS 48-1113). No caso da amostra Mg/La 9:1 foi identificada a presença das fases $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JPCDS 48-1113) e MgO periclase (JPCDS 45-0946), ambas com baixa cristalinidade, enquanto que a amostra Mg/La 1:1 apresentou picos poucos intensos demonstrando ser um material predominantemente amorfo.

Figura 15- Difratogramas de raios X dos precursores Mg/La preparados com diferentes composições nominais Mg/La (9:1, 1:1 e 1:9). (♦) fase $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

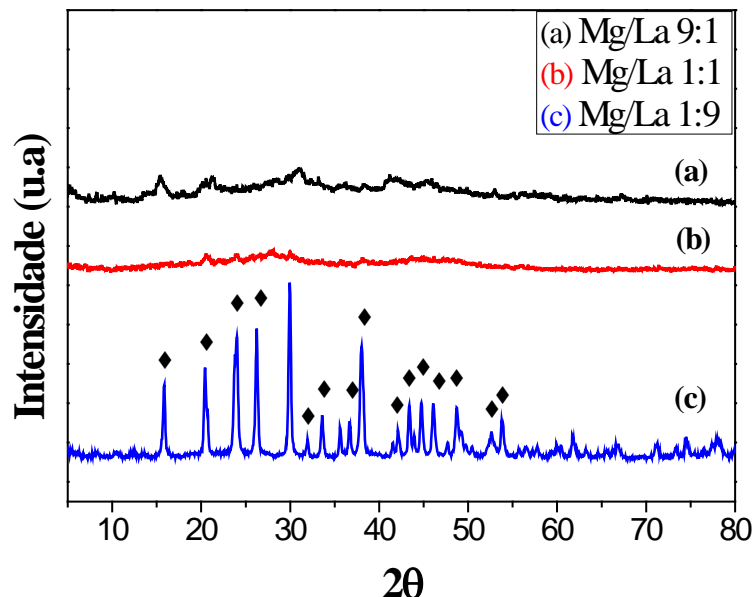
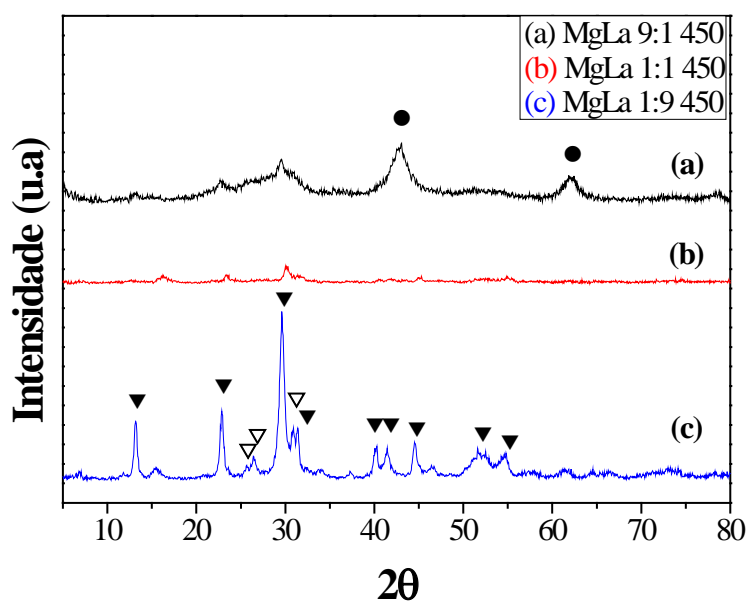


Figura 16- Difratoogramas de raios X das amostras de Mg/La (9:1, 1:1 e 1:9) calcinadas a 450°C. (▼) fase La_2CO_5 ; (▽) fase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; (●) fase MgO.



3.2.1.3. Análise textural

As isotermas de fisissorção de N_2 a -196°C e a distribuição de tamanho médio de poros dos catalisadores da série Mg/La tratados termicamente a 450°C são apresentadas na Figura 17, enquanto as principais características texturais são mostradas na Tabela 9. Os resultados indicam que a amostra Mg/La 9:1 é um material mesoporoso em cuja isoterma identifica-se o ciclo de histerese do tipo H3, associado a um crescimento assintótico em p/p_0 tendendo à unidade. Assim, além da condensação capilar nos mesoporos, ocorre também o preenchimento dos espaços interpartícula. A distribuição de diâmetro de poros indica a presença de mesoporos com distribuição ampla de tamanhos. Observa-se, também, que o aumento do teor de lantânio acarretou um decréscimo significativo da área específica e do volume de poros destes materiais, de modo que a amostra com relação molar 1:9 apresentou características mais próximas às de um sólido não poroso. Tendências semelhantes

foram reportadas por DESMARTIN-CHOMEL et al. (2010) para catalisadores Mg/La preparados por coprecipitação e calcinação a 650 °C. A análise das isotermas associadas às amostras Mg/La 1:1 e Mg/La 1:9 mostra também o crescimento assintótico dos dois ramos em p/p_0 tendendo a unidade indicando o preenchimento do espaço interpartícula com o adsorbato condensado.

Figura 17- Isotermas de fisissorção de N_2 e distribuição de tamanho de poros das amostras Mg/La 9:1; Mg/La 1:1 e Mg/La 1:9 calcinadas a 450°C.

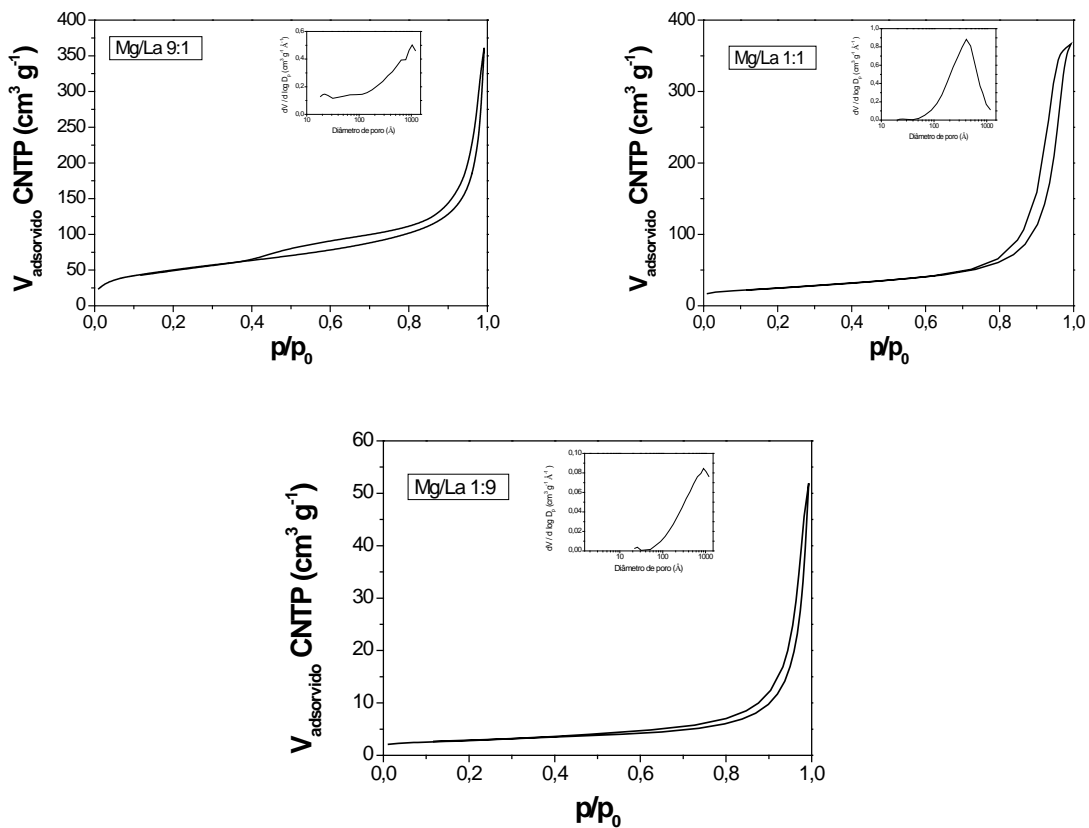


Tabela 9- Características texturais dos catalisadores Mg/La.

Amostra	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2\text{g}^{-1})$	$S_{\text{externa}}^{(a)}$ (m^2g^{-1})	$V_{\text{micro}}^{(a)}$ (cm^3g^{-1})	$V_{\text{meso}}^{(b)}$ (cm^3g^{-1})
Mg/La 9:1	183	183	0	0,42
Mg/La 1:1	88	75	0,006	0,55
Mg/La 1:9	9,7	6,5	0,002	0,06

(a) t-plot; (b) método BJH

3.2.1.4. Avaliação da lixiviação de espécies básicas

Como indicado na Tabela 10, não foi observada a lixiviação de espécies básicas tituláveis pelo ácido benzoico em presença da fenolftaleína como indicador, exceto para a amostra Mg/Al 1:1, que lixiviou uma quantidade muito pequena destas espécies. Sugere-se, assim, que para esta série de catalisadores a contribuição da reação em meio homogêneo possa ser desprezada no estudo da transesterificação do óleo de soja com metanol.

Tabela 10- Quantificação da lixiviação de espécies básicas.

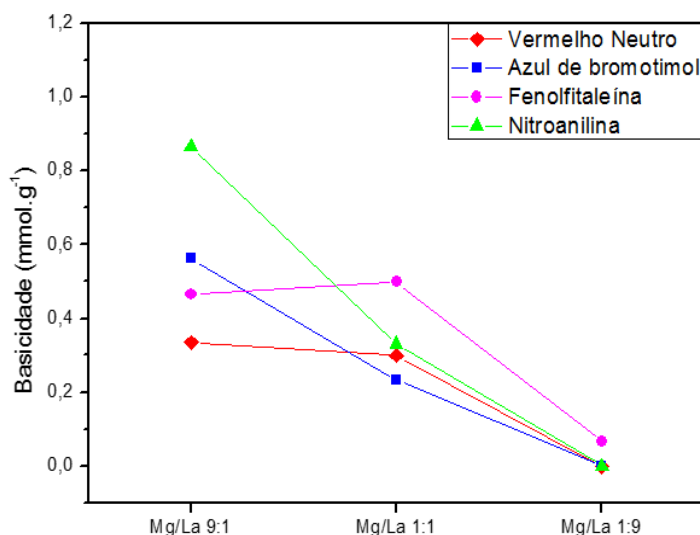
Amostras	Volume de ácido consumido na titulação (mL)	Concentração (μmolg^{-1})
Mg/La 9:1	0,0	0
Mg/La 1:1	0,8	0,02
Mg/La 1:9	0,0	0

3.2.1.5. Caracterização das propriedades básicas

3.2.1.5.1. Uso de indicadores de Hammet

A concentração de sítios básicos foi medida através de titulação com ácido benzoico usando-se os diferentes indicadores. A Figura 15 mostra os resultados obtidos. Observa-se que a amostra Mg/La 9:1 apresenta a maior concentração de sítios básicos e que o aumento do teor de La acarreta um decréscimo na quantidade de sítios básicos presentes (amostra Mg/Al 1:9).

Figura 18- Resultados de densidade de sítios básicos das amostras Mg/La medida através da titulação dos sólidos com ácido benzoico na presença de indicadores de Hammett.



3.2.1.5.2. Dessorção de CO₂ à Temperatura Programada

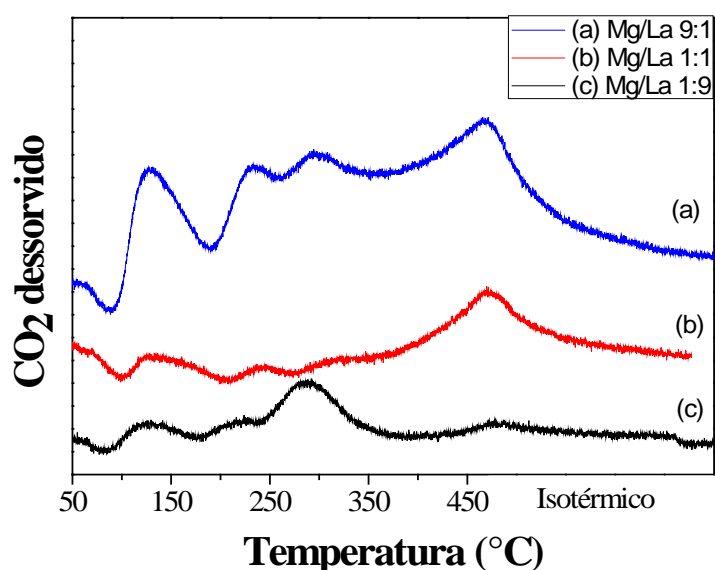
A densidade e a distribuição de força dos sítios básicos presentes nos catalisadores Mg/Al foram determinadas por dessorção de CO₂ à temperatura programada, sendo os resultados apresentados na Tabela 3.8. Pode-se observar que as amostras Mg/La 9:1 e Mg/La 1:1 apresentam densidade de sítios básicos semelhantes e muito superiores às apresentada pela amostra Mg/La 1:9. Esta tendência é similar à observada para as concentrações de sítios básicos medidas por titulação quando foram usados os indicadores de Hammett vermelho neutro e fenolftaleína (sítios com H₊ superior a 7,2 e a 9,2, respectivamente).

Tabela 11- Densidade de sítios básicos medida por TPD de CO₂.

Amostra	CO ₂ Quimissorvido (μmolsg^{-1})
MgLa 9:1	70
MgLa 1:1	78
MgLa 1:9	47

Os perfis de TPD de CO_2 das amostras Mg/La são mostrados na Figura 19 e sua complexidade sugere uma distribuição ampla de força básica dos sítios para todos os catalisadores. De acordo com DI SERIO *et al* (2006), que caracterizaram a basicidade de óxidos mistos de Mg/Al derivados de hidrotalcitas e diferentes óxidos de Mg por TPD de CO_2 , a presença de picos de dessorção próximos a 100°C seria atribuída à interação do CO_2 com sítios básicos fracos, os sítios básicos com força intermediária seriam responsáveis pelos picos observados a temperaturas em torno de 200°C , os picos de dessorção na faixa de $250\text{-}300^\circ\text{C}$ seriam relacionados aos sítios básicos fortes, enquanto a dessorção de CO_2 a temperaturas superiores a 400°C indicaria a presença de sítios básicos muito fortes (superbásicos).

Figura 19- Perfis de dessorção de CO_2 à temperatura programada para os catalisadores Mg/La com diferentes razões molares Mg/La.

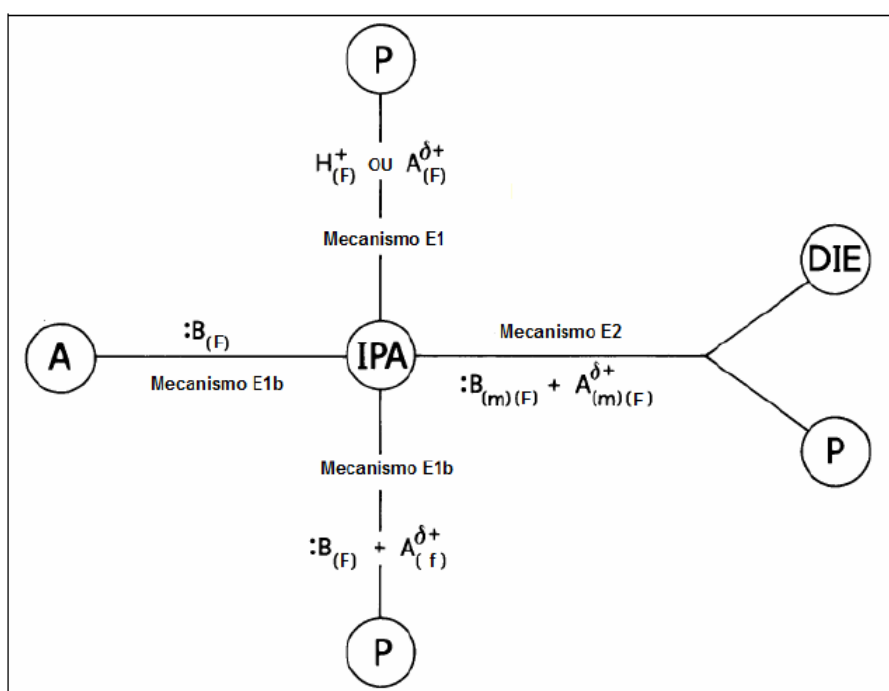


3.2.1.5.3. Transformação do 2-Propanol

A transformação do 2-propanol é frequentemente usada como reação modelo para a determinação das propriedades ácido-básicas de catalisadores sólidos. No entanto, os resultados devem ser interpretados com cuidado uma vez que diferentes rotas reacionais podem ocorrer nos sólidos ácidos e básicos, dependendo da natureza dos materiais estudados

e, conseqüentemente, do tipo e da força dos sítios presentes, como ilustrado na Figura 3.14(GERVASINI et al., 1997).

Figura 20- Rotas reacionais para a transformação do 2-propanol (GERVASINI et al. 1997).A, acetona, P, propeno, DIE, éter isopropílico, H^+ , sítio ácido de Brønsted; $A^{\delta+}$, sítio ácido de Lewis; $:B$, sítio básico; m, f, F, indica sítios médios,fracos e fortes.



As Figura 21 e 22 mostram, respectivamente, o comportamento da conversão de 2-propanol e da seletividade da reação com o tempo para os catalisadores de Mg/La com diferentes composições químicas. Todas as amostras foram ativas tendo sido formados acetona e propeno em quantidades variáveis de acordo com a razão molar Mg/La. O catalisador Mg/La 9:1 foi capaz de converter totalmente 2-propanol nas condições estudadas, enquanto as amostras Mg/La 1:1 e Mg/La 1:9 apresentaram conversões mais baixas (inferiores a 40%). A partir destes resultados pode-se inferir a seguinte sequência para a quantidade de sítios capazes de converter o 2-propanol:

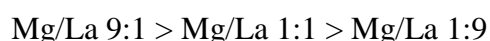


Figura 21- Conversão de 2-propanol em função do tempo de reação para os catalisadores da série Mg/La.

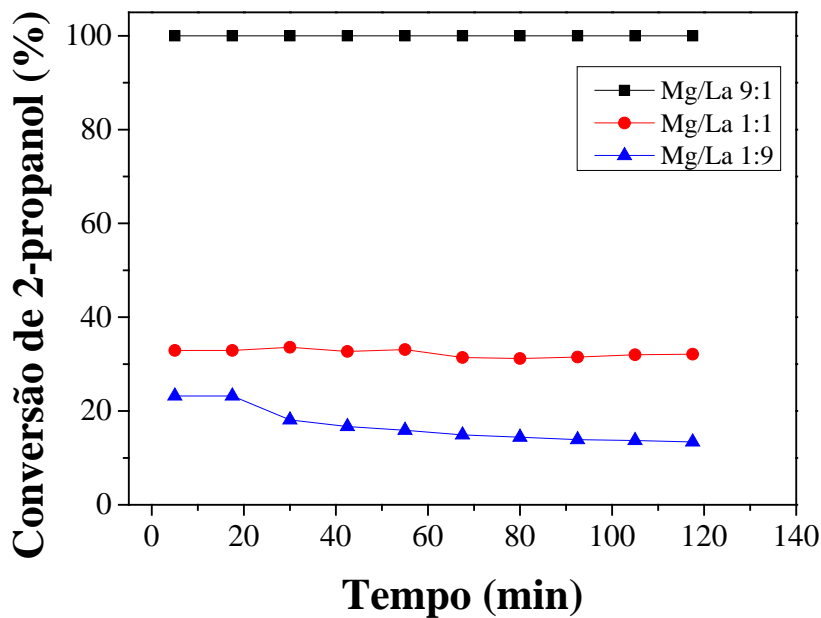
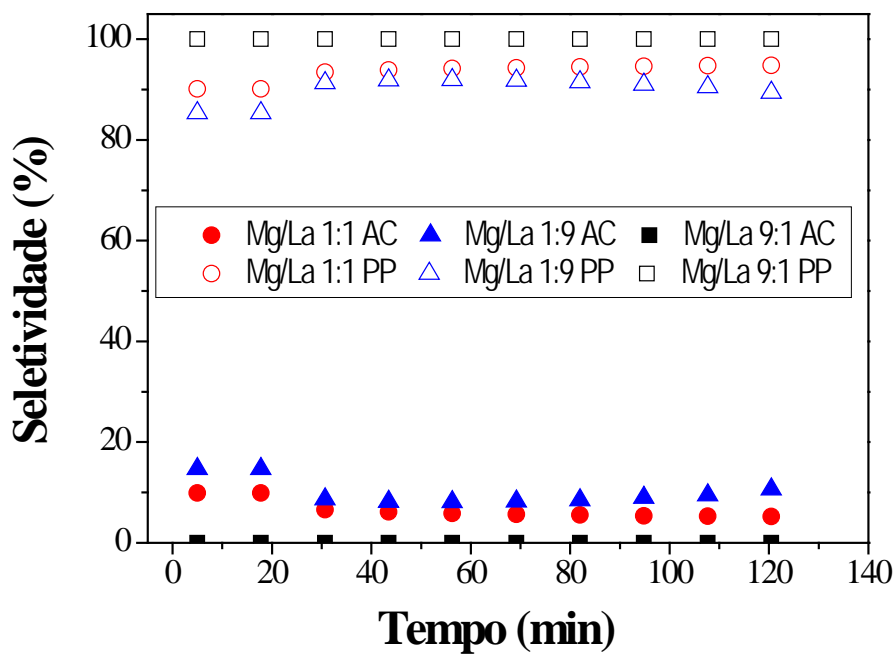


Figura 22- Seletividade a acetona (AC) e a propeno (PP) em função do tempo de reação na transformação do 2-propanol sobre os catalisadores da série Mg/La.



Para o todos os catalisadores da série Mg/La, o propeno foi virtualmente o único produto formado a partir do 2-propanol (Figura 22). De acordo com a Figura 20, a formação de propeno via desidratação do 2-propanol pode ocorrer tanto através de um mecanismo E2, que envolve sítios ácidos de Lewis e sítios básicos, ambos com força intermediária ou fortes, quanto através do mecanismo E1b, no qual ocorre a formação de um carbânion intermediário sobre sítios básicos fortes presentes associados a sítios ácidos de Lewis fracos. Este fato pode dificultar a interpretação dos resultados, uma vez que o mecanismo E1b é também o responsável pela reação de desidrogenação formando acetona, que tem como intermediário o mesmo carbânion formado nos sítios básicos fortes e que pode levar à formação de propeno. Deste modo a formação de propeno apenas aponta para a possível presença de sítios ácidos nestas amostras.

3.2.1.6. Avaliação Catalítica

A influência da composição química das amostras Mg/La sobre o seu desempenho catalítico na transesterificação dos óleo de soja com metanol foi avaliada a três temperaturas de reação 130 °C, 180 °C e 200 °C. As demais condições experimentais: concentração de catalisador = 5 % m/m (em relação à massa de óleo), razão molar metanol/óleo = 45 e tempo de reação = 4 h foram mantidas constantes.

Os principais produtos obtidos foram os ésteres metílicos dos ácidos palmítico (C16), esteárico (C₁₈), oleico (C_{18:1}) e linoleico (C_{18:2}). Os resultados, expressos como rendimento percentual em ésteres metílicos, são apresentados na Figura 23. Como pode ser observado, todos os catalisadores foram ativos perante a reação de transesterificação do óleo de soja com o metanol. O aumento da temperatura de reação proporcionou o aumento do rendimento em ésteres metílicos para todas as amostras, como esperado, devido à sua influência sobre o equilíbrio da reação. No entanto, a 180 °C e a 200 °C não foram observadas diferenças significativas no rendimento em ésteres metílicos obtido para os diferentes catalisadores de Mg/La, indicando um efeito de nivelamento do desempenho catalítico dos sólidos testados. De modo a estabelecer o efeito da composição química no desempenho catalítico, a menor temperatura de reação foi utilizada (130 °C). Nesta temperatura, nota-se que a composição química afetou de modo importante os rendimentos em ésteres metílicos e um mínimo para este parâmetro foi verificado para a amostra Mg/La 1:9. O comportamento desta amostra em

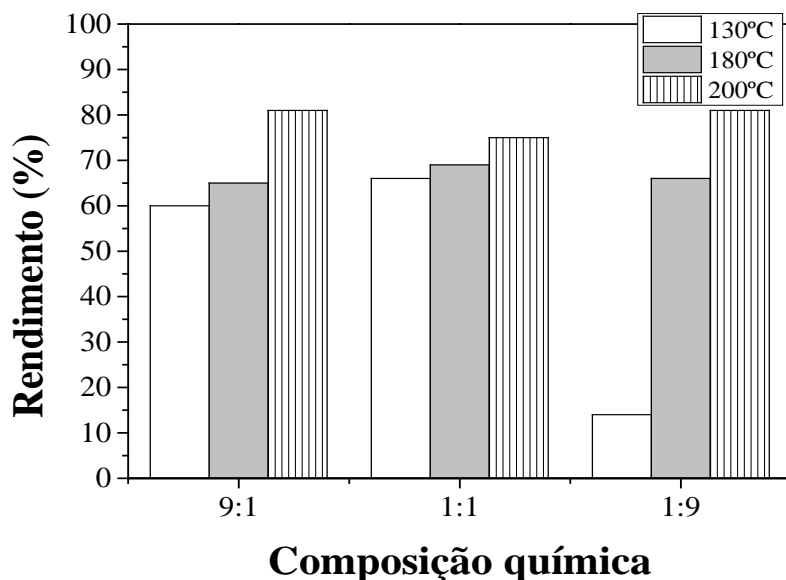
relação àquela com maior teor de Mg (Mg/La 9:1) mostra-se consistente com os valores mais baixos de quantidade de sítios básicos medidos pelas diferentes técnicas utilizadas neste trabalho (titulação por indicadores de Hammett, TPD de CO₂ e conversão do 2-propanol) e também com os menores valores de área específica BET por ela apresentados. No entanto, nem as medidas de propriedades básicas e nem as características texturais conseguem explicar o comportamento catalítico da amostra Mg/La 1:1.

A comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com aqueles relatados na literatura para materiais similares é difícil, considerando-se as diferenças com relação às condições de calcinação dos precursores, que influencia diretamente a natureza das fases ativas presentes, e de condução dos testes catalíticos.

Quando comparados aos resultados relatados por DESMARTIN-CHOMEL *et al.* (2010), que testaram catalisadores à base de Mg e La (MgLaO, obtidos por tratamento térmico dos precursores a 500 °C) com razão molar nominal Mg/La igual 2 na transesterificação do óleo de soja com metanol, a 65°C e empregando razão metanol/óleo igual a 6, os rendimentos em biodiesel obtidos no presente trabalho foram equivalentes ou superiores. No entanto, a principal explicação para tal observação parece estar associada às maiores temperaturas de reação e razão molar metanol/óleo empregadas no presente trabalho.

Já a comparação com os resultados de BABU *et al.* (2008), que estudaram catalisadores de Mg/La com diferentes razões mássicas Mg/La (1:1, 2:1, 3:1), obtidos por calcinação dos precursores a 650 °C, na transesterificação de óleos vegetais com metanol a 65°C e com razão metanol/óleo igual a 20, mostrou-se desfavorável para os catalisadores estudados no presente trabalho, uma vez que os autores relataram a obtenção de rendimento em ésteres metílicos superior a 97 % no caso do catalisador com maior razão Mg/La, o que foi atribuído à presença de sítios básicos fortes ligados à presença de hidroxicarbonatos de lantânio nesta amostra.

Figura 23- Efeito da relação molar Mg/La e da temperatura de reação sobre o rendimento em ésteres metílicos. Relação molar metanol/óleo 45:1, 5% m/m de catalisador e tempo de reação = 4 h.



3.2.2. Catalisadores à base de Al e La

3.2.2.1. Análise química

A Tabela 12 compara os valores de razão molar do gel de síntese e os obtidos para as amostras sintetizadas, calculados a partir dos dados da análise química (ICP/OES). Observa-se que a composição química das amostras Al/La preparadas mostra-se consistente com a dos géis de síntese correspondentes, sugerindo a precipitação do La e do Al nos níveis desejados.

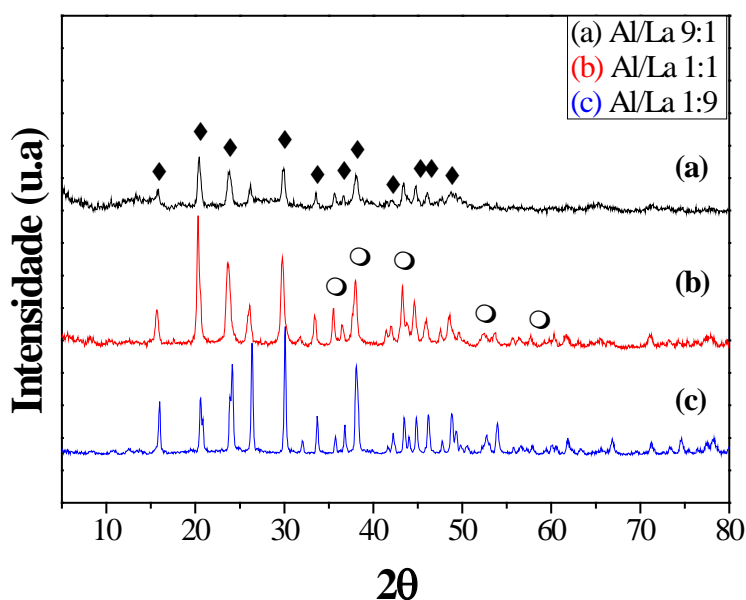
Tabela 12- Composição química dos precursores Al/La.

Amostra	Razão molar	
	Gel de síntese	Sólido obtido
Al/La 9:1	9,0	9,01
Al/La 1:1	1,0	1,05
Al/La 1:9	0,11	0,14

3.2.2.2. Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X dos precursores de Al/La (amostras não calcinadas) são apresentados na Figura 24. Observa-se que, para todas as amostras, foi identificada a fase $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JPCDS 28-0512), cuja cristalinidade diminui com o aumento da razão molar Al/La, isto é, com o aumento do teor de Al. No caso da amostra Al/La 1:1 foi identificada também a fase cristalina do Al_2O_3 (JPCDS 43-1484).

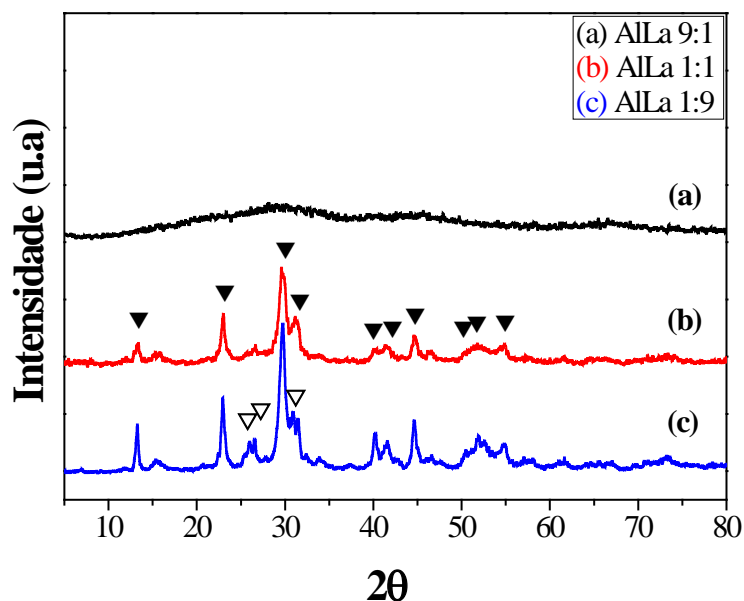
Figura 24- Difratomogramas de raios X dos precursores de Al/La (9:1, 1:1 e 1:9). (◆) fase $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; (○) fase Al_2O_3 .



Os resultados das análises por difração de raios X dos compostos de Al e La obtidos após o tratamento térmico a 450 °C são apresentados na Figura 3.19. As amostras Al/La 1:9 e Al/La 1:1 apresentaram perfis com picos característicos de oxicarbonatos de lantânio, La_2CO_5 (JCPDS 23-0320) e $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JCPDS 48-1113), respectivamente. Considerando-se que os difratogramas de raios X foram adquiridos imediatamente após o tratamento térmico do precursor, estes resultados sugerem que a temperatura de calcinação empregada (450 °C) não foi suficiente para a decomposição dos hidroxicarbonatos presentes e obtenção da forma La_2O_3 . No caso da amostra contendo o menor teor de La não foram identificados picos associados a fases contendo este elemento, indicando a formação de um material amorfo. A ausência de picos associados a fases contendo La para teores deste elemento inferiores a 15%

foi reportada na literatura para amostras de La_2O_3 suportadas em Al_2O_3 (MEKHMER, 2002; BETTMAN *et.al.*, 1989) ou em SiO_2 (MEKHMER, 2002 ; VIDAL *et.al.*, 1999) e preparadas por impregnação.

Figura 25- Difratoogramas de raios X das amostras Al/La 9:1, Al/La 1:1 e Al/La 1:9 calcinadas a 450 °C.(▼) fase La_2CO_5 ; (▽) fase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.



3.2.2.3. Análise textural

As isotermas de fisissorção de N_2 a -196°C e a distribuição de diâmetro de poros dos catalisadores da série Al/La tratados termicamente a 450°C são apresentadas na Figura 26, enquanto as principais características texturais são mostradas na Tabela 13. Os resultados indicam que a amostra Al/La 9:1 é um material mesoporoso em cuja isoterma identifica-se um ciclo de histerese associado à condensação capilar do N_2 nos mesoporos, cujo formato é de difícil classificação. A distribuição de diâmetro de poros indica uma distribuição bimodal de mesoporos, com predominância daqueles com diâmetro médio em torno de 65 \AA . Observa-se, também, que, como no caso dos catalisadores da série Mg/La, que o aumento do teor de lantânio acarretou um decréscimo significativo da área específica e do volume de poros destes materiais, de modo que a amostra Al/La 1:9 apresentou características de um sólido não poroso. Tendências semelhantes foram reportadas na literatura para materiais nos quais o La foi incorporado à Al_2O_3 por impregnação.

Na isoterma correspondente à amostra Al/La 1:1 observa-se um ciclo de histerese do tipo H3, associado a um crescimento assintótico em p/p_0 tendendo à unidade. Assim, além da condensação capilar nos mesoporos, ocorre também o preenchimento dos espaços interpartícula. A distribuição de diâmetro de poros sugere a presença de mesoporos com distribuição ampla de tamanhos, porém a maior contribuição ao volume de poros vem do espaço interpartícula.

Figura 26- Isotermas de fisissorção de N_2 e distribuição de tamanho de poros das amostras de Al/La 9:1, Al/La 1:1 e Al/La 1:9 calcinadas a 450°C .

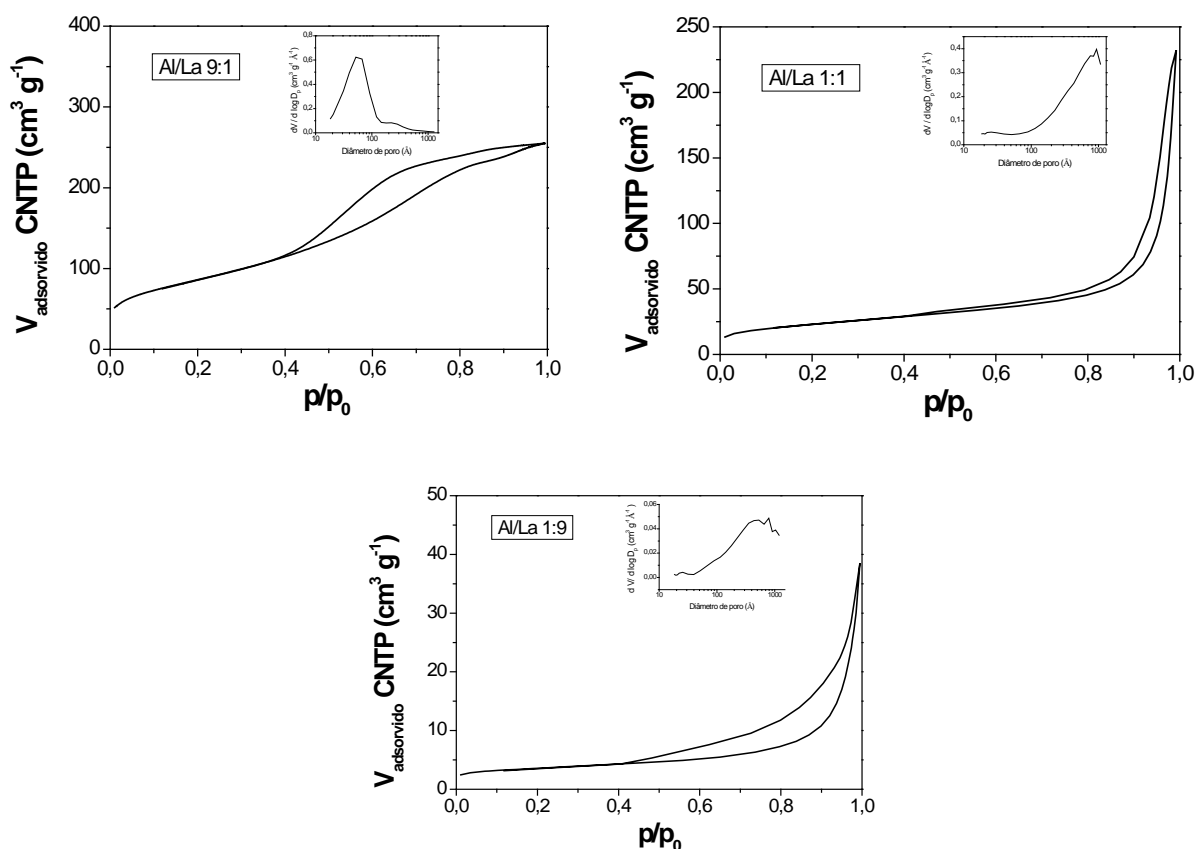


Tabela 13- Características texturais dos catalisadores Al/La.

Amostra	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2\text{g}^{-1})$	$S_{\text{externa}}^{(a)}$ (m^2g^{-1})	$V_{\text{micro}}^{(a)}$ (cm^3g^{-1})	$V_{\text{meso}}^{(b)}$ (cm^3g^{-1})
Al/La 9:1	311	298	0,003	0,38
Al/La 1:1	83	75	0,003	0,27
Al/La 1:9	12	8,5	0,002	0,04

(a) t-plot; (b) Método BJH

3.2.2.4. Espectrometria de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A composição química superficial dos catalisadores Al/La 9:1 e Al/La 1:9 foi medida por XPS, sendo os resultados obtidos mostrados na Tabela 14. Observa-se que a composição química superficial é significativamente diferente daquela obtida por ICP/OES. Quanto maior o teor de lantânio na amostra, menor é a concentração deste elemento na superfície prevalecendo a presença de alumínio.

Tabela 14- Composição química dos catalisadores Al/La.

Amostra	Razão molar		
	Nominal	Mássica ^a	Superficial ^b
Al/La 9:1	9,0	9,01	5,43
Al/La 1:9	0,11	0,14	0,85

^a: medida por ICP/OES.

^b: medida por XPS.

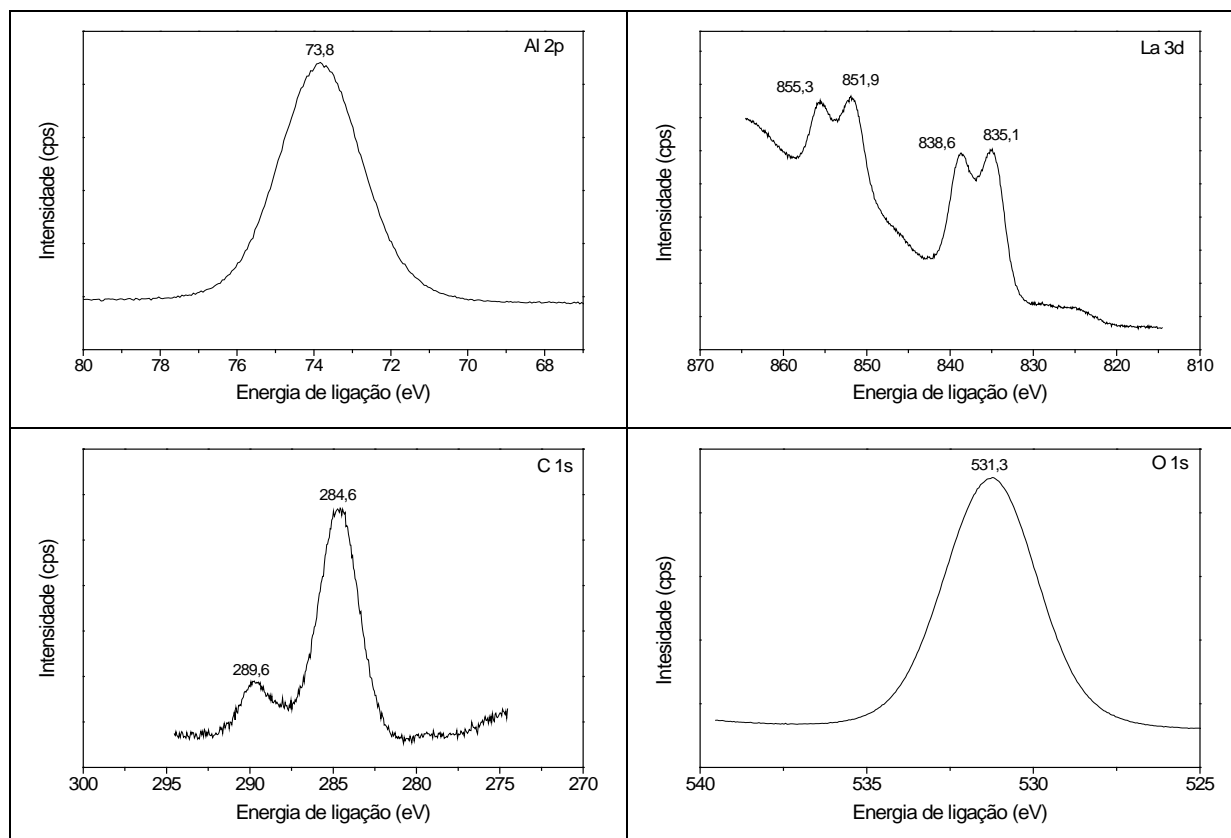
A Figura 27 apresenta os espectros para Al 2p, La 3d, C 1s e O 1s para a amostra Al/La 9:1. Os espectros correspondentes ao Al 2p e ao O 1s apresentam um perfil único e largo indicando a presença de um único ambiente químico. O valor da energia de ligação para o Al 2p é similar ao encontrado na literatura para o óxido de alumínio (NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database). De acordo com MILT et al (1996) e MOGGIA et al (2003) o pico a 531,3 eV para o O 1s pode ser associado a contribuições de diferentes espécies como carbonatos e hidróxidos.

O espectro relativo ao C 1s mostra dois picos a 289,6 e 284,6 eV, que podem ser associados a espécies carbonato (MILT et al, 1996) e a espécies casualmente presentes na amostra ou no sistema de análise (NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database), respectivamente. A presença de espécies carbonato na amostra Al/La 9:1 não foi observada através da análise por difração de raios X devido a sua característica amorfa, porém tais espécies estão presentes na superfície deste material.

A Figura 27 apresenta o espectro típico para o La 3d com dubletes bem definidos mostrando a estrutura satélite que aparece a energia de ligação mais alta para os picos 3d_{5/2} (835,1 eV) e 3d_{3/2} (851,9 eV) (FAROLDI et al, 2009). ALVERO et al (1987) observaram

para uma amostra de La_2O_3 suportado sobre Al_2O_3 a energia de ligação para o $\text{La } 3d_{5/2}$ a 835,5 eV e atribuíram esta energia a íons La^{3+} coordenados deficientemente.

Figura 27- Espectros de O 1s, C 1s, Al 2p e La 3d para a amostra Al/La 9:1.



A Figura 28 apresenta os espectros para Al 2p, La 3d, C 1s e O 1s para a amostra Al/La 1:9. O espectro correspondente ao Al 2p apresenta um perfil único e largo indicando a presença de um único ambiente químico com valor da energia de ligação similar ao encontrado na literatura para o óxido de alumínio (NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database). No espectro para o O 1s, observa-se um pico largo com máximo em 531,2 eV e também um pequeno ombro (aproximadamente 528 eV), que sugere dois ambientes químicos para este elemento. Como visto para a amostra Al/La 9:1, o pico a 531,2 eV pode ser associado a contribuições de diferentes espécies como carbonatos e hidróxidos. Segundo MOGGIA et al (2003), o ombro a 528 eV está relacionado com íons óxidos da rede cristalina.

Com relação ao espectro relativo ao C 1s, picos a 289,5 e 284,6 eV foram identificados e associados a espécies carbonato (MILT et al, 1996) e à espécies casualmente presentes na amostra ou no sistema de análise (NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database), respectivamente. No caso da amostra Al/La 1:9, a presença de espécies carbonato já observadas através da análise por difração de raios X foi confirmada.

O espectro relativo ao La 3d para a amostra Al/La 9:1 apresenta os dubletes característicos deste elemento com os picos $3d_{5/2}$ (834,2 eV) e $3d_{3/2}$ (851,0 eV). BOUKHA et al (2010) observaram para amostras de La_2O_3 suportado sobre Al_2O_3 calcinadas a diferentes temperaturas que a energia de ligação para o La $3d_{5/2}$ era de 834,5 eV, não fazendo atribuições claras para as espécies presentes.

Figura 28- Espectros de O 1s, C 1s, Al 2p e La 3d para a amostra Al/La 1:9.

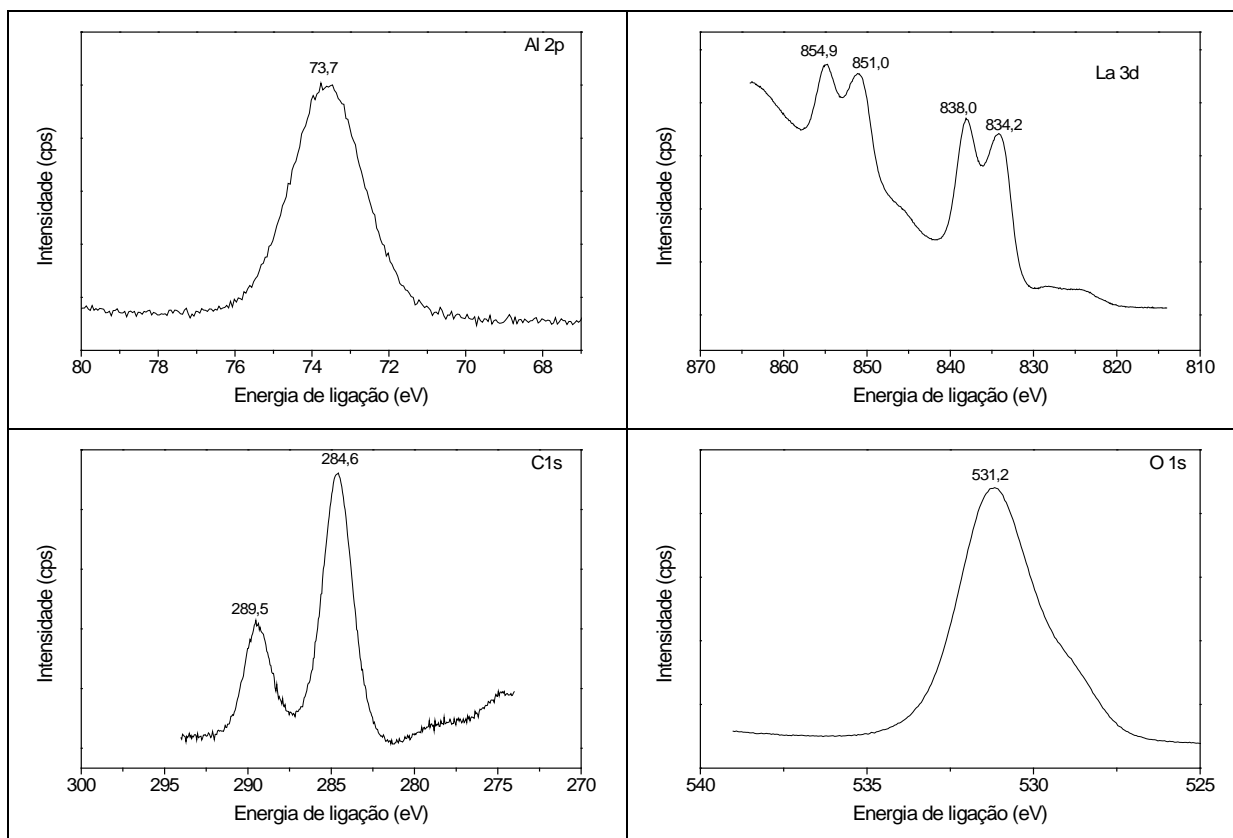


Tabela 15 mostra as energias de ligação observadas para as amostras Al/La 9:1 e Al/La 1:9 com o objetivo de identificar a influência da composição química no ambiente químico de cada elemento.

Tabela 15- Energia de ligação para os espectros dos elementos Al 2p, La 3d, C 1s e O 1s para as amostras Al/La 9:1 e 1:9.

Amostra	Energia de ligação (eV)				Al 2p	O 1s	C 1s
	La $3d_{5/2}$	La $3d_{5/2}$ satélite	La $3d_{3/2}$	La $3d_{3/2}$ satélite			
Al/La 9:1	835,1	838,6	851,9	855,3	73,8	531,3	289,6/284,6
Al/La 1:9	834,2	838,0	851,0	854,9	73,7	531,2/528	289,5/284,6

Pode-se observar na Tabela 15 que a composição química não influenciou de forma significativa as energias de ligação dos elementos em questão. Apenas para o O 1s notou-se uma diferença entre as amostras com o aparecimento de um ombro a 528 eV, indicando que na amostra Al/La 1:9 além dos oxigênios associados a espécies carbonato também foram identificados íons óxidos.

3.2.2.5.Lixiviação de espécies básicas

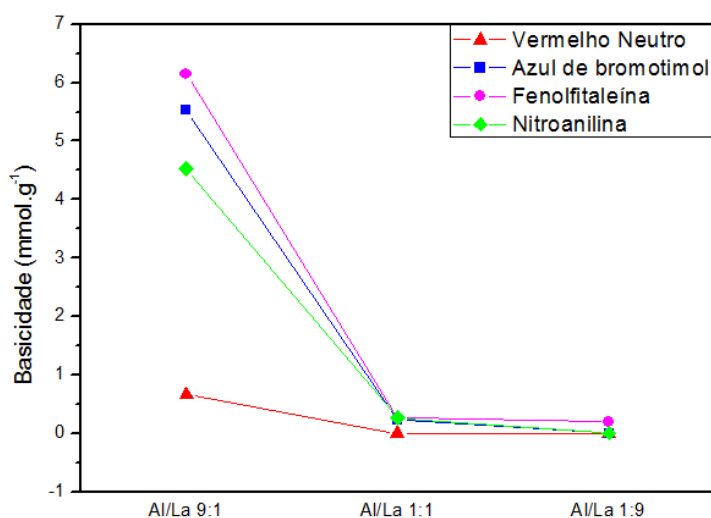
Não foi observada lixiviação de espécies básicas tituláveis pelo ácido benzoico em presença da fenolftaleína em nenhum dos catalisadores da série Al/La, sugerindo, assim, que a contribuição da reação em meio homogêneo pode ser desprezada no estudo da transesterificação do óleo de soja com metanol catalisada por estes materiais.

3.2.2.6.Caracterização das propriedades básicas

3.2.2.6.1.Uso de indicadores de Hammett

A quantidade de sítios básicos foi medida através de titulação com ácido benzoico usando-se os diferentes indicadores. Figura 29 mostra os resultados obtidos. Observa-se que a amostra Al/La 9:1 apresenta a maior quantidade de sítios básicos em relação aos demais catalisadores e que o aumento do teor de La acarretou um grande decréscimo na concentração de sítios básicos.

Figura 29- Concentração de sítios básicos nos catalisadores Al/La medida através da titulação com ácido benzoico na presença de indicadores de Hammett.



3.2.2.6.2. Dessorção de CO₂ à Temperatura Programada

A densidade e a distribuição de força dos sítios básicos presentes nos catalisadores da série Al/La foram determinadas por dessorção de CO₂ à temperatura programada, sendo os resultados para a densidade dos sítios básicos apresentados na Tabela 16. Pode-se observar que as amostras Al/La 9:1 e Al/La 1:1 apresentam densidade de sítios básicos semelhantes e algo superiores à apresentada pela amostra Al/La 1:9. Esta tendência difere da observada para as concentrações de sítios básicos medidas por titulação com os indicadores de Hammett, pela qual a concentração de sítios básicos da amostra Al/La 1:1 é muito inferior à da Al/La 9:1.

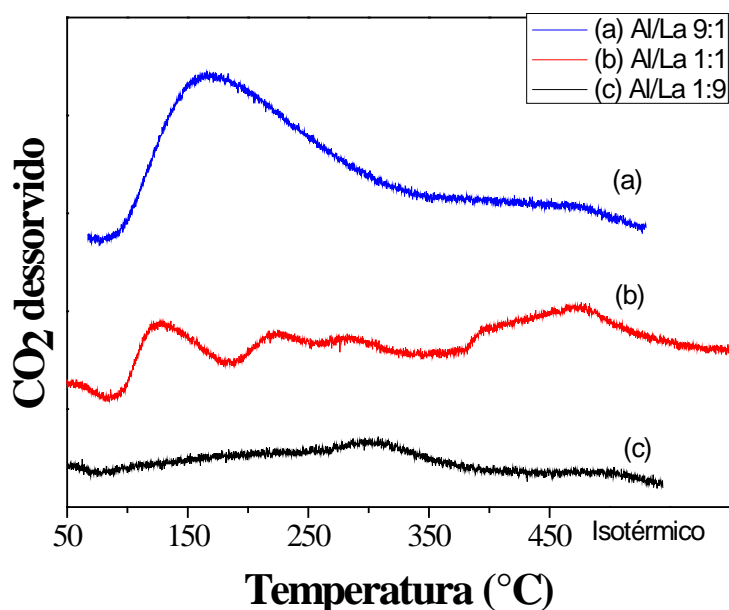
Tabela 16- Densidade de sítios básicos das amostras.

Amostra	CO ₂ Quimissorvido (μmol g ⁻¹)
Al/La 9:1	151
Al/La 1:1	169
Al/La 1:9	105

Os perfis de TPD de CO₂ das amostras Al/La são mostrados na Figura 30. No caso da amostra Al/La 9:1, observa-se a presença de um único pico largo que sugere a presença de sítios básicos com força para reter a maior parte do CO₂ entre 100 °C e 350 °C. Para a

amostra Al/La 1:1 o perfil indica a presença de sítios com diferentes força básica, destacando-se a presença de sítios fortes que retêm o CO₂ a temperaturas superiores a 450°C, enquanto que para a amostra Al/La 1:1 tem-se também uma distribuição ampla de força básica, ficando a maior parte do CO₂ quimissorvida entre 100 °C e 400 °C.

Figura 30- Perfis de dessorção de CO₂ à temperatura programada para os catalisadores Al/La 9:1, Al:La 1:1 e Al/La 1:9.



3.2.2.6.3. Transformação do 2-Propanol

A Figura 31 mostra o comportamento da conversão de 2-propanol com o tempo de reação para os catalisadores da série Al/La. Todas as amostras foram ativas tendo sido formados acetona e propeno em quantidades variáveis de acordo com a sua composição química (Figura 32). Os catalisadores Al/La 9:1 e Al/La 1:1 foram capazes de converter totalmente 2-propanol, enquanto a amostra Al/La 1:9 apresentou conversões mais baixas (cerca de 30%). A maior quantidade de sítios capazes de converter o 2-propanol apresentada pelas amostras Al/La 9:1 e Al/La 1:1 em relação à amostra Al/La 1:9 concorda com a tendência observada para os valores de densidade de sítios básicos estabelecida por TPD de CO₂.

Figura 31- Conversão de 2-propanol em função do tempo de reação para os catalisadores da série Al/La.

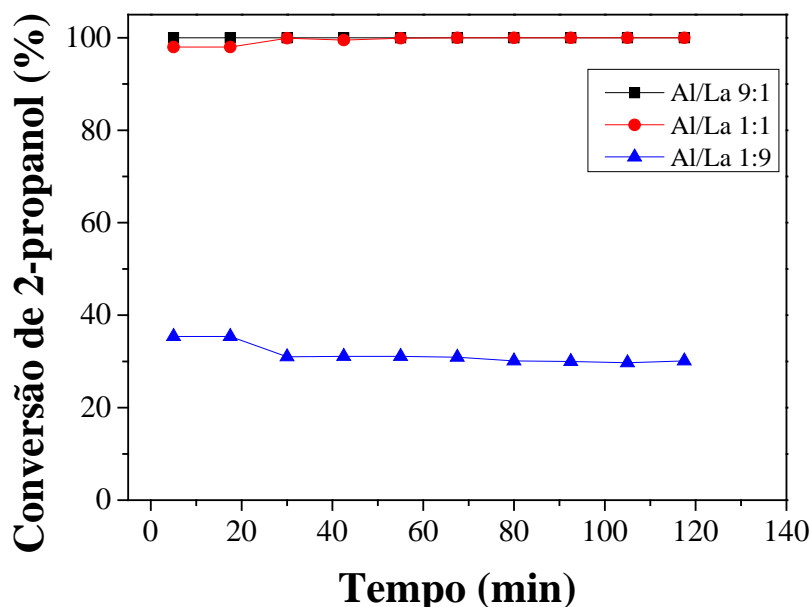
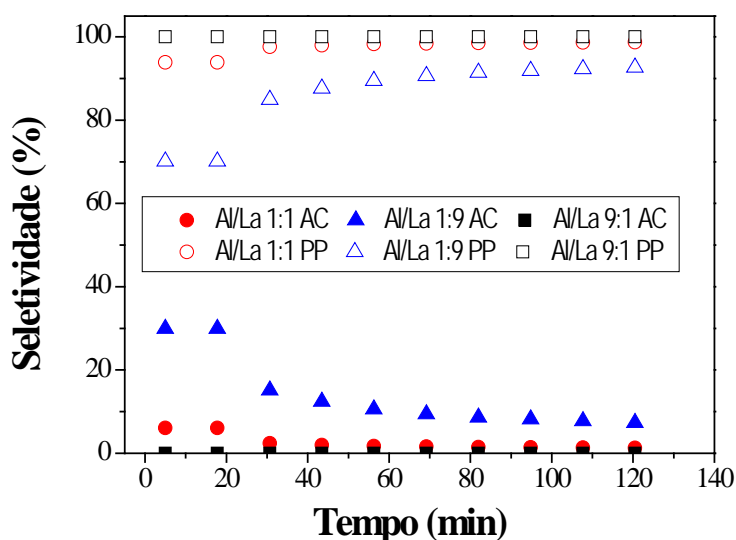


Figura 32- Seletividade a acetona (AC) e a propeno (PP) em função do tempo de reação na transformação do 2-propanol sobre os catalisadores da série Al/La.



Para as amostras Al/La 9:1 e Al/La 1:1, o principal produto formado a partir do 2-propanol foi o propeno. Considerando-se que a formação deste produto pode ocorrer por mecanismos diversos que envolvem tanto a participação de dois tipos de sítios (ácidos e básicos), mecanismo E2, quanto do mesmocarbanion intermediárioenvolvido na formação da acetona (mecanismo E1b), a formação de propeno apenas aponta para a possível presença de sítios ácidos nas amostras Al/La 9:1 e Al/La 1:1. A conversão do 2-propanol com formação

simultânea de propeno e de acetona foi observada por MEKHMER (2002) para a reação catalisada por $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e foi atribuída à presença de sítios ácidos e de sítios básicos no material.

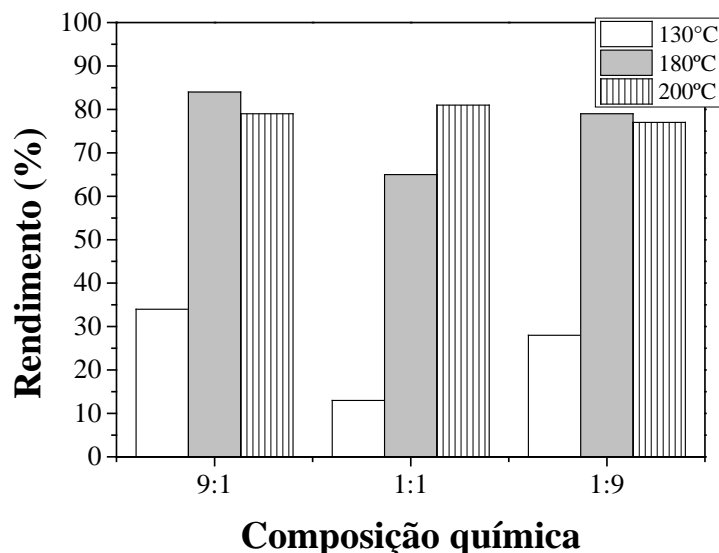
3.2.2.7. Avaliação Catalítica

A influência da composição química dos catalisadores Al/La sobre a transesterificação do óleo de soja com metanol foi estudada a diferentes temperaturas (130 °C, 180 °C e 200 °C), empregando-se uma relação molar metanol/óleo de soja igual a 45 e 5 % m/m de catalisador.

Como observado para os catalisadores Mg/La, também para a série Al/La os principais produtos obtidos foram os ésteres metílicos dos ácidos palmítico (C16), esteárico (C₁₈), oleico (C_{18:1}) e linoleico (C_{18:2}). Os resultados, expressos como rendimento percentual em ésteres metílicos, são apresentados na Figura 33. Observa-se que todos os catalisadores foram ativos perante a reação de transesterificação do óleo de soja com o metanol. O aumento da temperatura de reação proporcionou o aumento do rendimento em ésteres metílicos para todas as amostras, como esperado, devido à sua influência sobre o equilíbrio da reação. No entanto, a 200 °C, não foi observada diferença significativa no rendimento em ésteres metílicos obtido para os diferentes catalisadores Al/La, indicando um efeito de nivelamento do desempenho catalítico dos sólidos testados. De modo a estudar a influência da composição química no desempenho catalítico destes materiais, as menores temperaturas de reação foram utilizadas (130 °C e 180 °C). Observa-se que em ambas as temperaturas a composição química afetou de modo importante os rendimentos em ésteres metílicos e um mínimo para este parâmetro foi verificado para a amostra Al/La 1:1.

Foram feitas tentativas no sentido de estabelecer algum tipo de correlação entre o desempenho catalítico das amostras e as suas características físico-químicas. No entanto não foi observada nenhuma relação clara entre atividade catalítica e a natureza das fases presentes nas amostras, estabelecida por DRX, e nem com as suas características texturais. Muito embora as duas técnicas empregadas para caracterização das propriedades básicas tenham indicado a presença de sítios básicos fortes nas amostras, também não foi possível correlacionar as medidas de basicidade com o desempenho catalítico.

Figura 33- Efeito da relação molar Al/La e da temperatura de reação sobre o rendimento em ésteres metílicos. Relação molar metanol/óleo 45:1, 5% m/m de catalisador e tempo de reação = 4 h.



Apesar da impossibilidade de relacioná-los com as propriedades básicas, os rendimentos em ésteres metílicos obtidos com os catalisadores estudados no presente trabalho podem ser considerados altamente promissores, quando comparados com os relatados na literatura para materiais similares, que têm sido pouco explorados na produção de biodiesel. RUSSBUELDT e HOELDERICH (2010) avaliaram a atividade de diferentes óxidos de terras raras mássicos e suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ frente a transesterificação com metanol dos óleos de palma (refinado e bruto) e de colza. A reação foi estudada na faixa entre 150-250 °C, empregando-se razão molar MeOH/óleo variando entre 7 e 28 e concentração de catalisador de 10% m/m. Para a reação a 200 °C e razão metanol/óleo = 28, rendimentos em ésteres de 90,6% e de 97,2 % foram obtidos para os óleos de palma refinado e bruto (5% de ácidos graxos livres), respectivamente. Para o óleo de colza, o rendimento em ésteres foi de 97,1 %. A excelente performance do La_2O_3 como catalisador foi atribuída à sua maior basicidade frente aos demais óxidos de terras raras. Por outro lado, para os catalisadores $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o desempenho foi sempre inferior ao do óxido mássico, atingindo um rendimento em ésteres máximo de 60% para o catalisador contendo 20% de La_2O_3 suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este resultado foi inferior aos obtidos pelos catalisadores estudados no presente trabalho na mesma temperatura, porém em presença de um maior excesso de metanol.

Resultados inferiores (rendimento em ésteres de 12 %) foram também relatados por ENDALEW et al. (2011), que estudaram a transesterificação do óleo de pinhão manso a 65°C, empregando-se 5 % m/m de catalisador, relação molar metanol/óleo igual a 6 e tempo de reação de 3 h. Quando comparados aos resultados do presente trabalho e aos de RUSSBUELDT e HOELDERICH (2010), estes resultados sugerem que temperaturas elevadas e razoável excesso de metanol parecem ser fundamentais para o bom desempenho de catalisadores á base de La e Al.

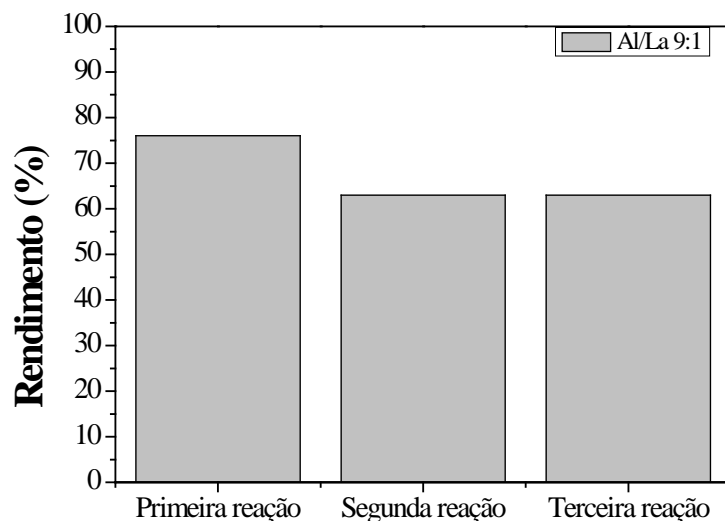
3.2.2.8. Avaliação catalítica da reutilização do catalisador

Como o catalisador Al/La 9:1 apresentou melhor rendimento catalítico nas três temperaturas estudadas, este material foi selecionado para estudos da reutilização do catalisador, realizado à temperatura de 200°C e mantendo-se constantes as demais condições experimentais.

A Figura 34 compara os rendimentos em ésteres metílicos obtidos em três ciclos de reação sucessivas. Observa-se uma diminuição no rendimento de 76 % para 63 % da primeira para segunda reação, permanecendo constante na terceira reação.

A reutilização de catalisadores La_2O_3 , $\text{SO}_4^{2-}\text{-La}_2\text{O}_3$ e $\text{SO}_4^{2-}\text{-La}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ foi relatada por VIEIRA et al. (2013) ao investigarem a esterificação do ácido oleico com metanol a 100°C, empregando 10% m/m de catalisador, relação metanol/óleo de soja igual a 5, durante 7 h de reação. Uma forte queda no rendimento em ésteres foi observada entre a primeira e a segunda reação, porém as alterações no rendimento foram pouco importantes entre o segundo e terceiro ciclos de reação.

Figura 34- Rendimento em ésteres metílicos obtidos para o catalisador Al/La 9:1 em três ciclos de reação sucessivos. T = 200 °C; concentração de catalisador = 5 % m/m, relação molar metanol/óleo de soja 45:1 e tempo de reação = 4 h.



3.2.3. Avaliação parcial

Catalisadores à base de Mg/La e Al/La com diferentes composições químicas foram sintetizados nas condições de preparo selecionadas no item 3.1. A caracterização físico-química dos mesmos indicou que a composição química influenciou as características texturais e estruturais das amostras, sendo que para as duas séries de amostras, Mg/La e Al/La, o aumento do teor de La levou à redução na área específica e volume de poros das amostras. Uma outra característica importante destas amostras foi o fato de não ter sido observada lixiviação de espécies básicas para o meio reacional.

No caso das amostras da série Mg/La, a investigação das características básicas indicou uma tendência de diminuição da quantidade de sítios básicos com o aumento do teor de La. No entanto, não foi observada concordância entre as técnicas com relação à amostra Mg/La 1:1. O comportamento catalítico destes materiais foi investigado frente à reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, sendo os maiores rendimentos em biodiesel obtidos com a amostra Mg/La 9:1. A maior atividade catalítica desta amostra mostra-se consistente com os maiores valores de quantidade de sítios básicos medidos pelas diferentes técnicas utilizadas neste trabalho (titulação por indicadores de Hammett, TPD de CO₂ e

conversão do 2-propanol) e também com o maior valor de área específica BET por ela apresentados.

No caso das amostras da série Al/La, catalisador de Al/La com uma relação molar Al/La igual a 9:1 mostrou o melhor desempenho catalítico (rendimento em ésteres metílicos igual a 84 % a 180 °C) e pode ser reutilizado por pelo menos três ciclos de reação. A amostra com maior atividade catalítica (Al/La 9:1) apresentou também a maior concentração de sítios básicos e a maior área específica BET, porém não foi possível correlacionar as medidas de basicidade e as propriedades texturais das outras amostras da série com o desempenho catalítico.

3.3. Investigação do uso de cargas ácidas na produção de biodiesel

Os catalisadores das duas séries estudadas (Mg/La e Al/La) que apresentaram melhor desempenho foram selecionados para o estudo da influência da presença de ácidos graxos livres no óleo vegetal a ser usado na produção de biodiesel. Os testes catalíticos foram realizados na presença do óleo de soja ácido (10 % de ácido oleico no óleo de soja), a 130, 180 e 200 °C, sendo as demais condições experimentais mantidas constantes.

Como pode ser observado na Tabela 17, que mostra os valores de conversão do ácido oleico presente na carga ácida, os catalisadores estudados foram capazes de promover a esterificação do ácido graxo livre nas três temperaturas estudadas. Como observado para a reação de transesterificação do óleo de soja, a esterificação do ácido oleico foi favorecida pelo aumento da temperatura, particularmente entre 130 °C e 180 °C.

Tabela 17- Conversão do ácido oleico presente no óleo ácido.

Catalisador	Conversão do ácido oleico (%)		
	130 °C	180 °C	200 °C
Mg/La 9:1	22	84	83
Al/La 9:1	58	77	86

A Figura 35 e a Figura 36 comparam os rendimentos em ésteres metílicos empregando-se o óleo refinado (RSA) e o óleo ácido modelo para os catalisadores estudados Mg/La 9:1 e Al/La 9:1, respectivamente. As barras correspondentes ao rendimentos em

ésteres mostram, no caso do óleo ácido, a contribuição da transesterificação do óleo de soja (CT) e da esterificação do ácido oleico (CE) ao rendimento total de ésteres. Como observado para a reação com o óleo refinado, também para o óleo ácido o aumento da temperatura de reação aumentou o rendimento total em ésteres metílicos.

No caso do catalisador Mg/La 9:1, observa-se que tanto a 130 °C quanto a 200 °C, o efeito da acidez da carga sobre o rendimento total em ésteres foi pouco importante, embora tenha sido percebido, particularmente a 200 °C, uma redução na participação da transesterificação do óleo na formação de ésteres que foi compensada pela ocorrência da esterificação do ácido. No caso da reação a 180 °C, porém, foi observado um aumento na atividade para a transesterificação superior ao esperado, resultando num rendimento total em ésteres 15 % maior do que o observado na reação com o óleo refinado.

Com relação ao catalisador Al/La 9:1, nas três temperaturas estudadas foi observada uma redução na participação da transesterificação do óleo na formação de ésteres que foi compensada pela ocorrência da esterificação do ácido oleico. Como resultado, não foram observadas diferenças significativas com relação ao rendimento total em ésteres para o óleo refinado e o óleo ácido.

Figura 35- Efeito da temperatura e da presença de ácidos graxos livres sobre o rendimento em ésteres metílicos para a reação catalisada por Mg/La 9:1.

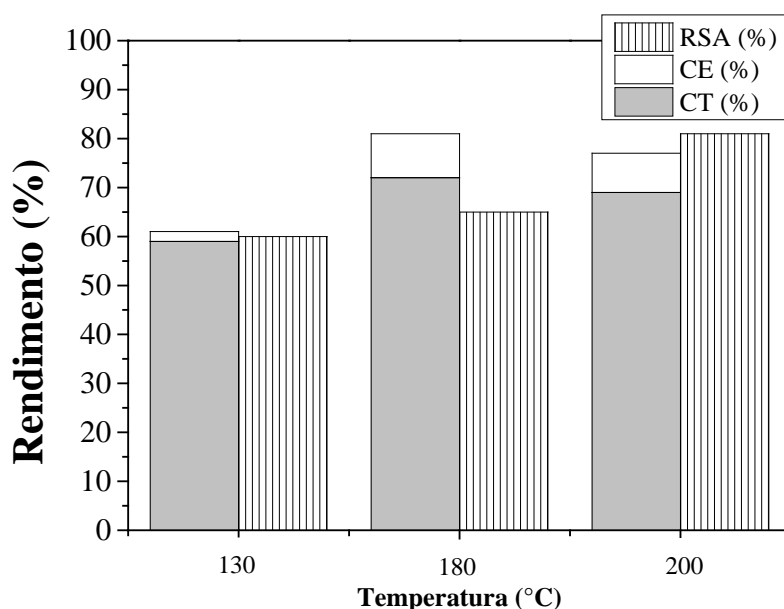
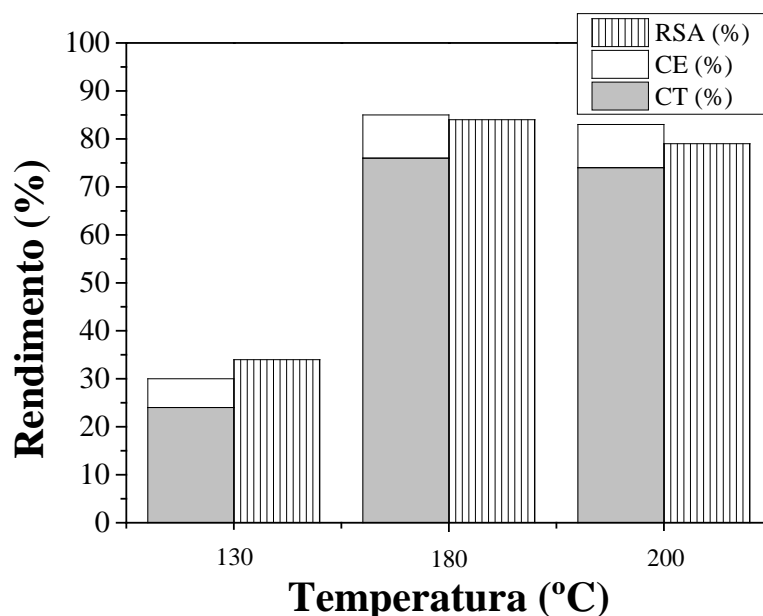


Figura 36- Efeito da temperatura e da presença de ácidos graxos livres sobre o rendimento em ésteres metílicos para a reação catalisada por Al/La 9:1.



A Tabela 18 mostra o teor de ácido oleico residual no biodiesel obtido. Para comparação com os padrões de especificação do biodiesel comercial tais teores estão expressos em mg de KOH por g de biodiesel. Apesar da redução dos teores de ácido oleico ter sido significativa as temperaturas de reação mais elevadas, os valores obtidos ainda são altos quando comparados ao valor de especificação do biodiesel comercial (0,5 mg KOH / g biodiesel).

Pode-se, então, concluir que as amostras Mg/La 9:1 e Al/La 9:1 apresentam sítios capazes de catalisar tanto as reações de transesterificação quanto de esterificação e que os resultados podem ser considerados promissores com relação ao seu uso na transesterificação de óleos ácidos, muito embora alguns ajustes nas condições experimentais ainda sejam necessários para atingir conversões e níveis de acidez residuais no biodiesel que atendam às especificações deste produto.

Tabela 18- Teor de ácido oleico residual no biodiesel.

Catalisador	Teor de ácido oleico (mg KOH g ⁻¹ biodiesel)		
	130 °C	180 °C	200 °C
Mg/La 9:1	16,0	3,1	3,3
Al/La 9:1	8,3	4,7	2,7

CONCLUSÕES

Foram preparados catalisadores à base de Mg/La e Al/La, os quais foram caracterizados quanto às suas propriedades físico-químicas e avaliados na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol visando a produção de biodiesel. Com base nos resultados obtidos foi possível concluir:

(a) Com relação à investigação da metodologia de preparação:

- A metodologia de preparo na qual foi empregada a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$, como agente precipitante, associada à calcinação do precursor a 450°C , mostrou-se o procedimento de síntese mais promissor, pois originou a amostra que apresentou maior atividade catalítica e melhores características básicas e texturais. Além disso, esta amostra não lixiviou espécies básicas para o meio reacional.
- De um modo geral, a calcinação dos precursores a 750°C produziu catalisadores menos ativos e com área específica BET, volume de mesoporos e concentração de sítios básicos menores.
- A presença de espécies de Na ocultas no catalisador, passíveis de serem lixiviadas para o meio reacional, foi confirmada no caso das amostras preparadas pelo método no qual a solução $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ foi usada como agente precipitante.

(b) Com relação à influência da composição química das amostras

- Nas amostras da série Al/La, a razão molar entre os elementos foi similar à do gel de síntese correspondente, indicando incorporação completa dos dois elementos. Por outro lado, o Mg foi incorporado em níveis menores do que o esperado e as amostras da série Mg/La apresentaram razões molares Mg/La inferiores às do gel de síntese.
- Para as duas séries, a composição química influenciou a natureza das fases identificadas por DRX nos precursores e nos catalisadores calcinados a 450°C .

- O aumento do teor de La no catalisador levou a uma redução na área específica e no volume de poros, tanto para as amostras da série Al/La quanto para as da série Mg/La.
- Para a caracterização da basicidade dos materiais estudados, três técnicas foram utilizadas: titulação com indicadores de Hammett, TPD de CO₂ e transformação do 2-propanol. Muito embora as três técnicas tenham apontado a maior concentração de sítios básicos para as amostras contendo menor teor de La, tanto na série Mg/La quanto na série Al/La, não se conseguiu uma concordância entre as três técnicas quando todas as amostras da série foram consideradas.
- Não foram observadas diferenças entre o desempenho catalítico das amostras, tanto na série Al/La quanto na série Mg/La, quando a transesterificação do óleo de soja com metanol foi estudada a 200°C (e também a 180 °C, no caso da série Mg/La), indicando um efeito de nivelamento do desempenho catalítico dos sólidos testados.
- Quando a reação foi estudada a 130°C, o maior rendimento em biodiesel foi observado para a amostra Mg/La 9:1. Este resultado mostrou-se consistente com os maiores valores de quantidade de sítios básicos medidos pelas diferentes técnicas utilizadas (titulação por indicadores de Hammett, TPD de CO₂ e conversão do 2-propanol) e também com o maior valor de área específica BET observados para esta amostra.
- No caso da série Al/La, quando a transesterificação do óleo de soja com o metanol foi estudada a 130 °C e a 180 °C, os rendimentos em biodiesel foram semelhantes para as amostras Al/La 9:1 e Al/La 1:9, sendo a menor atividade apresentada pela amostra Al/La 1:1. O melhor desempenho da amostra Al/La 9:1, pode ser associado às suas maiores concentração de sítios básicos e a área específica BET, porém não foi possível correlacionar as medidas de basicidade e as propriedades texturais das outras amostras da série com o desempenho catalítico.
- De um modo geral, não se conseguiu uma relação clara entre atividade catalítica e as propriedades básicas quando todas as amostras da série foram consideradas, confirmando que a caracterização da basicidade é um problema

desafiador devido à dificuldade em selecionar uma técnica apropriada (baseada no uso de moléculas sonda ou de reações modelo) capaz de representar corretamente o mecanismo catalítico envolvido na reação em estudo.

- Na reutilização da amostra Al/La 9:1 com temperatura reacional de 200°C foi observada uma diminuição no rendimento de 76 % para 63 % da primeira para segunda reação, permanecendo constante na terceira reação.

(c) Com relação à transesterificação de óleos ácidos:

- Os catalisadores com melhor desempenho na transesterificação do óleo de soja refinado também se mostraram ativos frente à transesterificação do óleo com 10 % de ácido graxo livre, promovendo também a reação de esterificação do ácido oleico com metanol. Como resultado, não foram observadas diferenças significativas com relação ao rendimento total em ésteres para o óleo refinado e o óleo ácido.
- Apesar da redução dos teores de ácido oleico livre no óleo vegetal ter sido significativa, os valores obtidos ainda foram altos quando comparados ao valor de especificação do biodiesel comercial (0,5 mg KOH / g biodiesel), sugerindo que ajustes nas condições experimentais devam ser necessários para atingir conversões e níveis de acidez residuais no biodiesel que atendam às especificações deste produto.

Sugestões para trabalhos futuros

- Caracterização físico-química e avaliação catalítica dos óxidos mássicos Al_2O_3 , MgO e La_2O_3 , ou seus derivados, preparados por coprecipitação empregando-se a metodologia selecionada como a mais adequada, visando melhor compreensão dos resultados obtidos com os catalisadores contendo os compostos mistos de Al/La e Mg/La.
- Confirmar a ausência de lixiviação dos catalisadores estudados a partir da determinação do teor de íons metálicos presentes no produto final (biodiesel).
- Buscar novas técnicas de caracterização das propriedades ácido-base que consigam explicar a performance dos materiais estudados na reação de transesterificação dos óleos (refinado e ácido) com metanol.
- Investigar o possível papel desempenhado pelos sítios ácidos, cuja presença nos catalisadores foi sugerida pelos resultados da reação modelo do 2-propanol, sobre o seu desempenho catalítico.
- Investigar a transesterificação de óleos ácidos, com diferentes níveis de ácidos graxos livres, variando-se as condições experimentais de modo a otimizar o rendimento em biodiesel e adequar os níveis de acidez no produto final
- Avaliar o desempenho dos catalisadores Al/La e Mg/La em sistemas contínuos nos quais a reação se processe em reatores de leito fixo.

REFERÊNCIAS

ABBASZAADEH, A., et. al. Current biodiesel production technologies: a comparative review. *Energy Conversion and Management*, v. 63, p. 138-148, 2012.

AGARWAL, A. K., DHAR, A. Experimental investigations of performance, emission and combustion characteristics of Karanja oil blends fuelled DIC engine. *Renewable Energy*, v. 52, p. 283-291, 2013.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 17 jan. 2013.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim mensal do biodiesel, Dezembro de 2012. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=65301&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1365861567569>>. Acesso em: 17 jan. 2013.

ALVERO, R., BERNAL, A., CARRIZOSA, I., ODRIUZOLA, J. Characterization of Lanthanide Oxide-promoted Rhodium Alumina Catalysts. *Inorganica Chimica Acta*, v. 140, p. 45-47, 1987.

ANASTOPOULOS, G., KALLIGEROS, S., ZANNIKOS, F. Fuel Quality Assessment of Ethyl Esters Produced from Vegetable Oils and Their Blends With Petroleum Diesel. *Journal of ASTM International*, v. 9, n. 5, p. 1-14, 2013.

ANTUNES, W., VELOSO, C., HENRIQUES, C. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. *Catalysis Today*, v. 133-135, p. 548-554, 2008.

BABU, N. S., et. al. Room-Temperature Transesterification of Edible and Nonedible Oils Using a Heterogeneous Strong Basic Mg/La Catalyst. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 1965–1971, 2008.

BENAVIDES, P. T., SALAZAR, J., DIWEKAR, U. Economic Comparison of Continuous and Batch Production of Biodiesel Using Soybean Oil. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 32, n.1, p. 11-24, 2013.

BERTOL, T. M., et al. Effects of genotype and dietary oil supplementation on performance, carcass traits, pork quality and fatty acid composition of backfat and intramuscular fat. *Meat Science*, v. 93, p. 507-516, 2013.

BETTMAN, M., et al. Dispersion studies on the system $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Catalysis*, v. 117, p. 447-454, 1989.

BIODIESELBR. Vantagens do biodiesel. Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/vantagens/vantagens-biodiesel.htm>>. Acesso em: 5 fev. 2013.

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

BOUKHA, Z., et al. Influence of the calcination temperature on the nano-structural properties, surfacebasicity, and catalytic behavior of alumina-supported lanthana samples. *Journal of Catalysis*, v. 272, p. 121-130, 2010.

CANTRELL, D., GILLIE, L., LEE, A., WILSON, K. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcites catalysts for biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v. 287, p. 183-190, 2005.

CHAMMOUN, N., GELLER, D. P., DAS, K.C. Fuel properties, performance testing and economic feasibility of *Raphanus sativus* (oilseed radish) biodiesel. *Industrial Crops and Products*, v. 45, p. 155-159, 2013.

CHANG, T., SU, H. The substitutive effect of biofuels on fossil fuels in the lower and higher crude oil price periods. *Energy*, v. 35, p. 2807-2813, 2010.

CHIARAMONTI, D., et al. Exhaust emissions from liquid fuel micro gas turbine fed with diesel oil, biodiesel and vegetable oil. *Applied Energy*, v. 101, p. 349-356, 2013.

CHONG, M. F., et al. Modeling study of chemical phase equilibrium of canola oil transesterification in a CSTR. *Chemical Engineering Science*, v. 87, p. 371-380, 2013.

CHOUHAN, A. P. S., SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p. 4378-4399, 2011.

CHUAYPLOD, P., TRAKARNPRUK, W. Transesterification of Rice Bran Oil with Methanol Catalyzed by Mg(Al)La Hydrotalcites and Metal/MgAl Oxides. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 4177-4183, 2009.

COSTANTINO, U., et al. New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds - Characterisation and Properties of the Obtained Materials. *Eur. J. Inorg. Chem*, p.1439-1446, 1998.

DAYONG, A. J., YUN, B. B. Performances on engine-out emissions and combustion of ethylene glycol monobutyl ether palm oil monoester as a newtype biodiesel. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, v. 4, art. 053118, 2012.

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

DESMARTIN-CHOMEL, A., et al. Basic properties of MgLaO mixed oxides as determined by microcalorimetry and kinetics. *Catalysis Today*, v. 152, p. 110-114, 2010.

DI SERIO, M., et al. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.45, p. 3009-3014, 2006.

DIAS, L. A. S. Biofuel plant species and the contribution of genetic improvement. *Crop Breeding and Applied Biotechnology* 51, pag. 16-26, 2011.

EL BOULIFI, N., et al. Optimization and oxidative stability of biodiesel production from rice bran oil. *Renewable Energy*, v. 53, p. 141-147, 2013.

ENDALEW, A., KIROS, Y., ZANZI, R. Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO). *Energy*, v. 36, p. 2693-2700, 2011.

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

European Biodiesel Board: EBB. Disponível em: <<http://www.ebb-eu.org/biodiesel.php>>. Acesso em: 5 fev. 2013.

FARCASIU, D., et al. Strength of solid acids and acids in solution. Enhancement of acidity of centers on solid surfaces by anion stabilizing solvents and its consequence for catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, v. 119, n. 49, p. 11826-11831, 1997.

FRAILE, J. M., et al. The influence of alkaline metals on the strong basicity of Mg-Al mixed oxides: The case of transesterification reactions. *Applied Catalysis A: General*, v. 364, p. 87-94, 2009.

FRAILE, J. M., et al. The basicity of mixed oxides and the influence of alkaline metals: The case of transesterification reactions. *Applied Catalysis A: General*, v. 387, p. 67-74, 2010.

GATES, B., CHEUNG, T. Sulfated zirconia and iron- and manganese-promoted sulfated zirconia: do they protonate alkanes? *Topics in Catalysis*, v. 6, n. 1-4, p. 41-47, 1998.

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

GHAYAL, D., PANDIT, A. B., RATHOD, V. K. Optimization of biodiesel production in a hydrodynamic cavitation reactor using used frying oil. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 20, p. 322-328, 2013.

GIAKOUMIS, E. G. A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation. *Renewable Energy*, v. 50, p. 858-878, 2013

HATTORI, H. Heterogeneous basic catalysts. *Chemical Reviews*, v. 95, p. 537-558, 1995.

KIM, M., YAN, S., SALLEY, S.O., NG, K.Y.S. Competitive transesterification of soybean oil with mixed methanol/etanol over heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 4409-4414, 2010.

KISS, A. A.; DIMIAN, A. C.; ROTHENBERG, G. Biodiesel by catalytic reactive Distillation powered by metal oxides. *Energy & Fuels*, 2008; v. 22: p. 598-604.

KWIECIEN, J., HAJEK, M., SKOPAL F. The effect of the acidity of rapeseed oil on its transesterification. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 5555-5559, 2009.

LECLERCQ, E., FINIELS, A., MOREAU, C. Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 78, n. 11, p. 1161-1165, 2006.

LEE, H. V., et al. Transesterification of jatropha oil with methanol over MgZn mixed metal oxide catalysts. *Energy*, v. 49, p. 12-18, 2013.

LEI, X., et al. Highly Crystalline Activated Layered Double Hydroxides as Solid Acid-Base Catalysts. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v. 53, n. 4, p. 932-940, 2007.

LI, Y., et al. Preparation, characterization and application of heterogeneous solid base catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 2787-2795, 2011.

MACLEOD, C., et al. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, v. 135, n. 1-2, p. 63-70, 2007.

MADDIKERI, G. L., PANDIT, A. B., GOGATE, P. R. Intensification Approaches for Biodiesel Synthesis from Waste Cooking Oil: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, p. 14610-14628, 2012.

MASUDA, H., HIGASHITANI, K., YISHUDA, H. Powder technology handbook. *Taylor & Francis Group*. 3^a ed. Boca Raton. p. 85, 2006.

MEKHEMER, G. Surface structure and acid-base properties of lanthanum oxide dispersed on silica and alumina catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 4, p. 5400-5405, 2002.

MILAZZO, M. F., et al. Brassica biodiesels: Past, present and future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 18, p. 350-389, 2013.

MILT, V., et al. The nature of active sites for the oxidation of methane on La-based perovskites. *Catalysis Letters*, v. 42, p. 57-63, 1996.

MOGGIA, J., et al. Surface characterization of Co,K/La₂O₃ catalysts used for the catalytic combustion of diesel soot. *Surface and Interface Analysis*, v. 35, p. 216-225, 2003.

MONAKHOVA, Y., et al. New mixed lanthanum- and alkaline-earth cation-containing basic catalysts obtained by an alginate route. *Catalysis Today*, v. 189, p. 28-34, 2012.

MORADI, G. R., et al. The optimized operational conditions for biodiesel production from soybean oil and application of artificial neural networks for estimation of the biodiesel yield. *Renewable Energy*, v. 50, p. 915-920, 2013.

NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Disponível em: <<http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>>. Acesso em: 16 abr. 2013.

OH, J., HWANG, S., CHOY, J. The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles. *Solid State Ionics*, v. 151, p. 285-291, 2002.

OSAKI, M., BATALHA, M. O. Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: realidade e desafio. *XVLI Congresso SOBER*, 2008.

PETROBRAS. Biocombustíveis: o que você precisa saber sobre esse novo Mercado. 2. ed. Setprint Gráfica e Editora, 2008.

POUSA, G. P. A. G, Avaliação do desempenho de óxidos metálicos em reações de esterificação de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja para produção de biodiesel [Dissertação]. Brasília: 2007.

QI, D., CHEN, H., GENG, L., BIAN, Y. Experimental studies on the combustion characteristics and performance of a direct injection engine fueled with biodiesel/diesel blends. *Energy Conversion and Management*, v. 51, p. 2985–2992, 2010.

RAHUL, R Satyarthi, J. K.; Srinivas, D. Lanthanum and zinc incorporated hydrotalcites as solid base catalysts for biodiesel and biolubricants production. *Indian Journal of Chemistry*, v. 50A, p. 1017-1025, 2011.

RODRIGUES, B. W.; Estudo da atividade catalítica de sistemas homogêneos e heterogêneos na produção de biodiesel a partir de ácido graxo de palma. (Dissertação). Rio de Janeiro-RJ: 2005.

ROUNCE, P., TSOLAKIS, A., YORK, A.P.E. Speciation of particulate matter and hydrocarbon emissions from biodiesel combustion and its reduction by aftertreatment. *Fuel*, v. 96, p. 90–99, 2012.

RUSSBUELDT, B. M. E., HOELDERICH, W. F. New rare earth oxide catalysts for the transesterification of triglycerides with methanol resulting in biodiesel and pure glycerol. *Journal of Catalysis*, v. 271, p. 290-304, 2010.

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

SARMA, S. J., et al. Bio-hydrogen production by biodiesel-derived crude glycerol bioconversion: a techno-economic evaluation. *Bioprocess Biosyst Eng*, v. 36, p. 1-10, 2013.

SHAW, W., BORDEAUX, J. The decomposition of urea in aqueous media. *Journal of the American Chemical Society*, v. 77, n. 18, p. 4729-4733, 1955.

SIANO, D., et al. PCT Application No WO2006/050925, 18 de Maio, 2006.

SILVA, M. J., et al. Comparative analysis of engine generator performance using diesel oil and biodiesels available in Paraná State, Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 17, p. 278-282, 2013.

SOUZA, S. P., SEABRA, J. E. A. Environmental benefits of the integrated production of ethanol and biodiesel. *Applied Energy*, v. 102, p. 5–12, 2013.

TALEBIAN-KIAKALAEH, A., AMIN, N. A. S., MAZAHERI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Energy*, v. 104, p. 683-710, 2013.

TARIQ, M., ALI, S., KHALID, N. Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 6303-6316, 2012.

TITTABUT, T., TRAKARNPRUK, W. Metal-loaded MgAl oxides for transesterification of glyceryl tributyrates and palm oil. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 47, p. 2176-2181, 2008.

VEIGA, P. M. Produção de Biodiesel pela Rota Heterogênea Empregando Catalisadores à base de Zn e Al (Dissertação). Rio de Janeiro: 2009.

VEIGA, P., et al. Influence of the incorporation of transition metals on the basicity of Mg,Al-mixed oxides and on their catalytic properties for transesterification of vegetable oils. *Journal of Catalysts*, Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2013/685063>>.

VIDAL, H., et al. Characterization of La₂O₃/SiO₂ mixed oxide catalyst supports. *Journal of Catalysis*, v.183, p.53-62, 1999.

VIEIRA, S. S., et al. Biodiesel production by free fatty acid esterification using lanthanum(La³⁺) and HZSM-5 based catalysts. *Bioresource Technology*, v. 133, p. 248-255, 2013.

XIE, W., PENG, H., CHEN, L. "Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 246, no. 1-2, p. 24-32, 2005.

YAAKOB, Z., et al. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 18, p. 184-193, 2013.

YAN, S., et al. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 353, p. 203-212, 2009.

ZENG, H., et al. Preparation of Mg-Al hydrotalcite by urea method and its catalytic activity for transesterification. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v. 55, n. 5, p. 1229-1235, 2009.

ZENG, H., et al. Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. *Fuel*, v. 87, n. 13-14, p. 3071-3076, 2008.

APÊNDICE A - Especificação do biodiesel, segundo a resolução n.º 7 de 19/03/2008

Tabela 19- Especificação do biodiesel.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	ABNT NBR	MÉTODO	
				ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
					EN ISO 3675
Massa específica a 20°C	Kgm ⁻³	850-900	7148 14065	1298 4052	- EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	Mm ² s ⁻¹	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mgkg ⁻¹	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mgkg ⁻¹	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
					-
Enxofre total, máx.	mgkg ⁻¹	50	- -	5453	EN ISO 20846
					EN ISO 20884
			15554		EN 14108
Sódio + Potássio, máx.	mgkg ⁻¹	5	15555 15553	-	EN 14109 EN 14538

			15556		
Cálcio + Magnésio, máx.	mgkg ⁻¹	5	15553	-	EN 14538
			15556		
Fósforo, máx.	mgkg ⁻¹	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
				6890 (6)	
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (7)	14747	6371	EN 116
					-
Índice de acidez, máx.	mg KOHg ⁻¹	0,50	14448	664	EN 14104
			-	-	(8)
					-
			15341		EN 14105
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771	6584 (8)	(8)
			-	-	EN 14106
			-		(8)
					-
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584 (8)	EN 14105
			-	-	(10)
					-
			15342		-
Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15344	6584 (8)	EN 14105
					(8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112
					(8)

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (6) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
- (7) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
- (8) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

APÊNDICE B - Identificação das fases nos difratogramas de raios x

Segue uma tabela com as fases cristalinas identificadas, nas amostras estudadas de acordo com o software da Materials Data Inc., MDI Jade.

Tabela 20- Estruturas cristalinas.

Amostras	Precursores	Calcinadas a 450°C	Calcinadas a 750°C
MgLa 9:1 (1)	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{La}_2\text{CO}_5 + \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$
MgLa 9:1 (2)	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{MgO} + \text{La}_2\text{CO}_5$	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$
MgLa 9:1 (3)	não identificados.	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{MgO}$	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$
MgLa 9:1 (3)	não identificados.	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{MgO}$	
MgLa 1:1 (3)	Pouco intenso	Pouco intenso	
MgLa 1:9 (3)	$\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{La}_2\text{CO}_5 + \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	
AlLa 9:1 (3)	$\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Pouco intenso	
AlLa 1:1 (3)	$\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$	La_2CO_5	
AlLa 1:9 (3)	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	La_2CO_5	

Difratogramas de Raios X dos compostos sintetizados:

Método 1 (Ureia)

Figura 37- Difratograma de raios X da amostra Mg/La 9:1 (1)

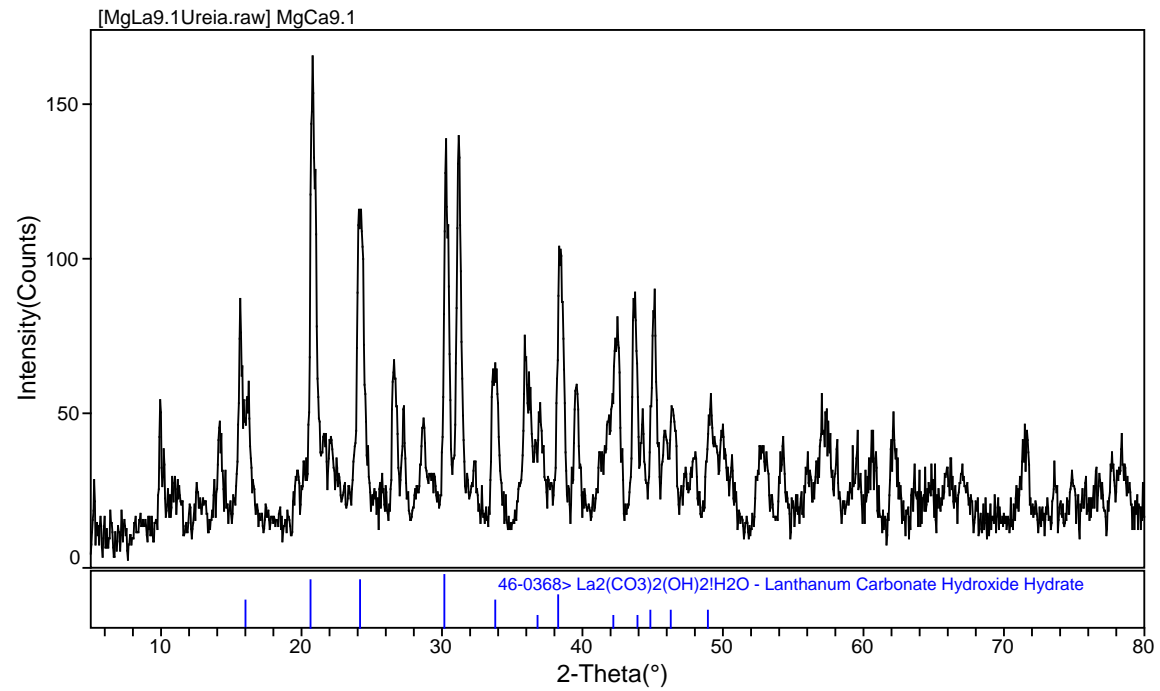


Figura 38- Difratoograma de raios X da amostra Mg/La 9:1 (1)-450.

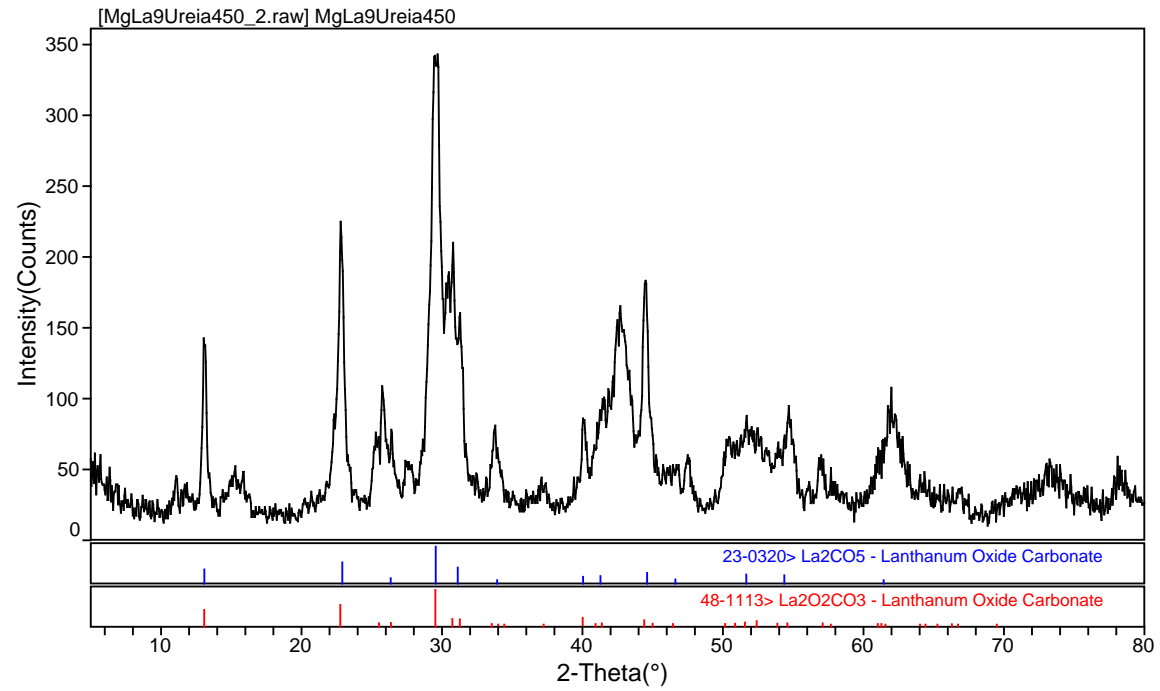
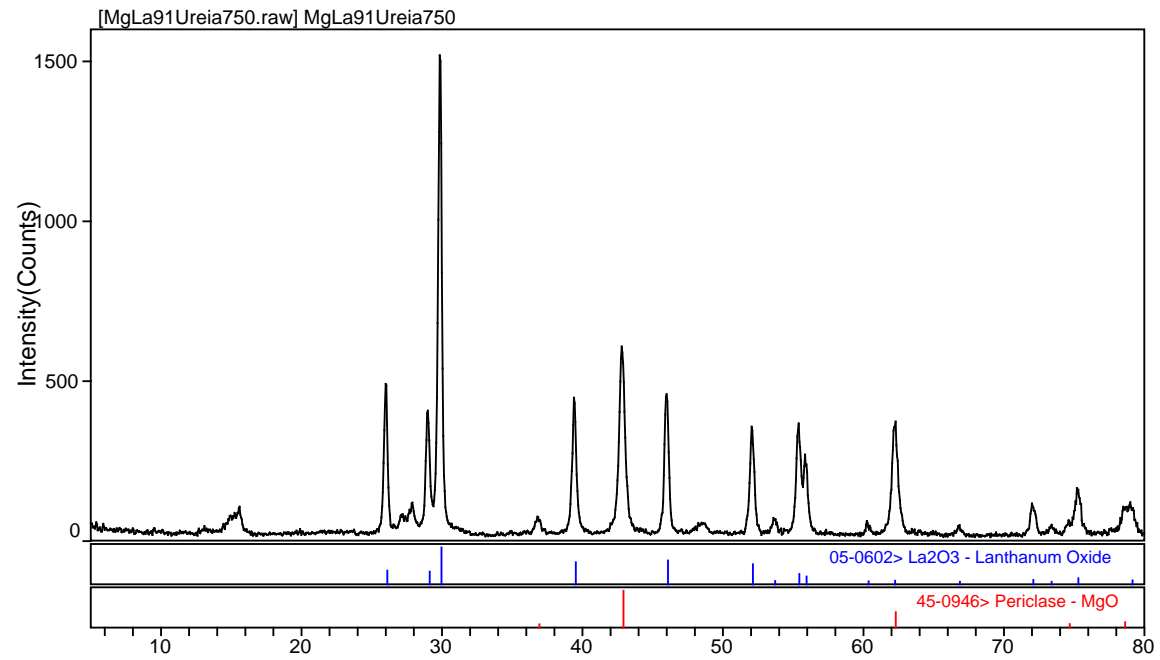


Figura 39- Difratoograma de raios X da amostra Mg/La 9:1 (1)-750.



Método 2 (NaOH / Na₂CO₃)

Figura 40- Difratoograma de raios X da amostra Mg/La 9:1 (2).

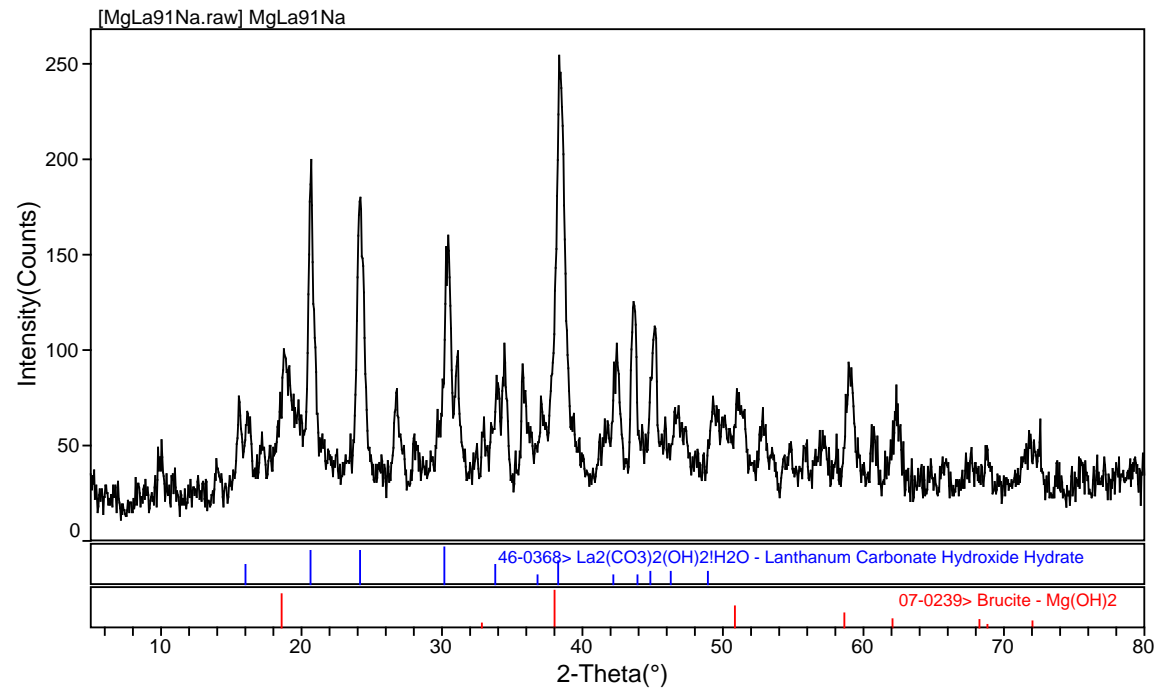


Figura 41- Difratoograma de raios X da amostra Mg/La 9:1 (2)-450.

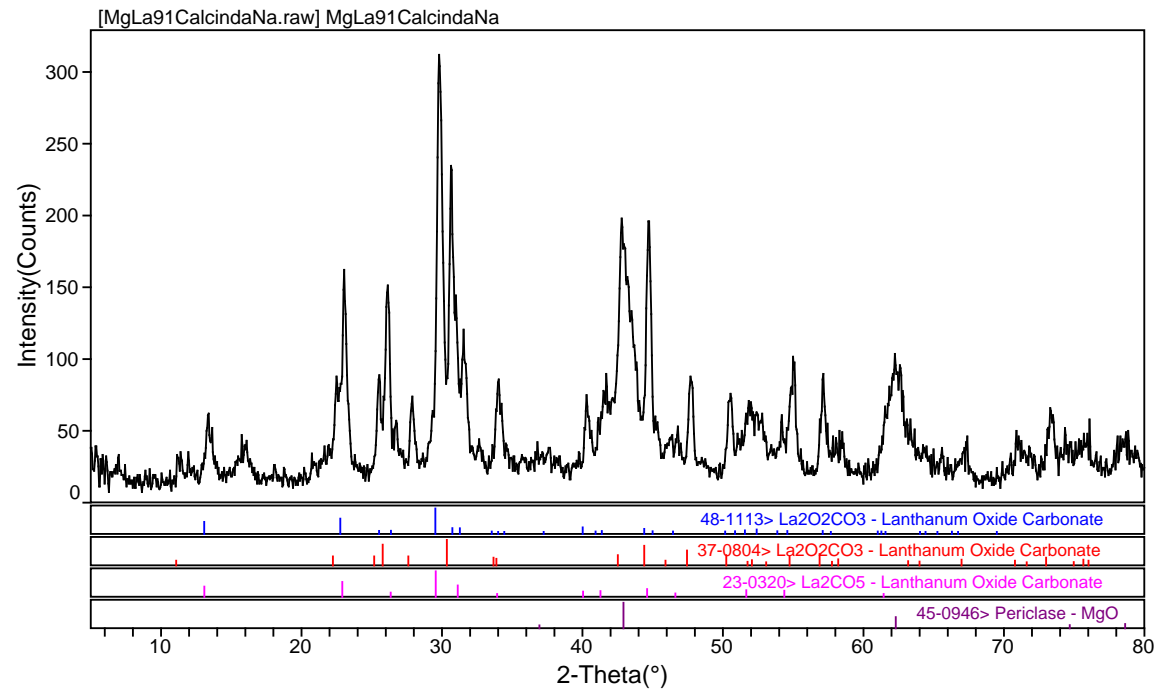
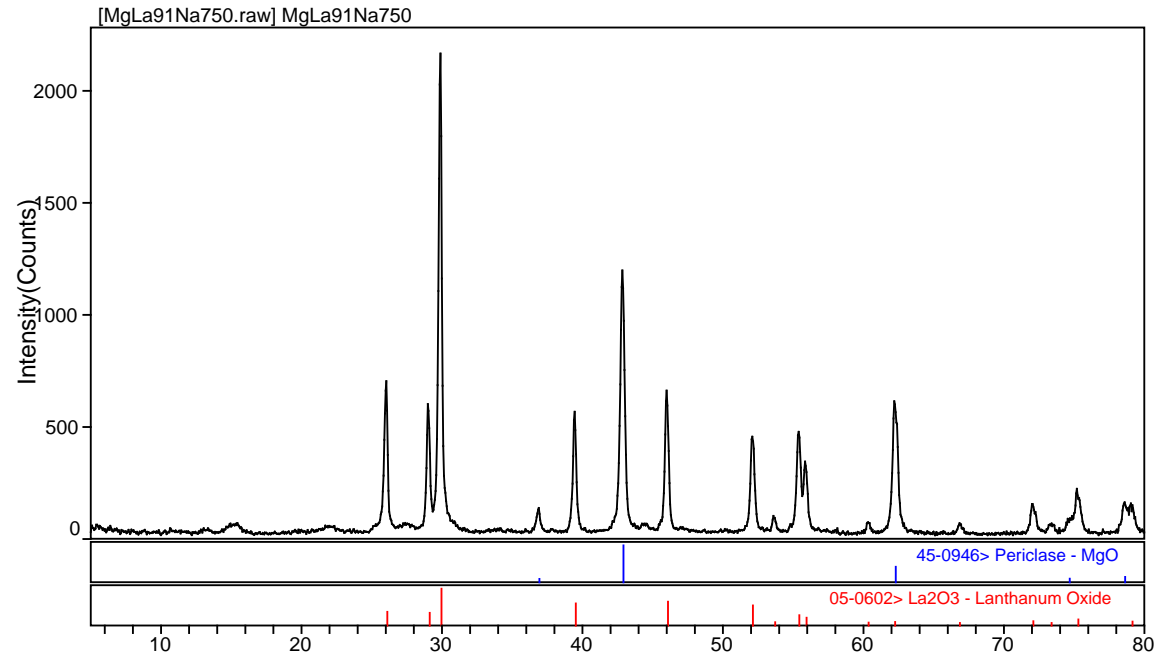


Figura 42- Difratoograma de raios X da amostra Mg/La 9:1 (2)-750.



Método 3 (NH_4OH / $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)

Mg/La

Figura 43- Difratoograma de raios X da amostra Mg/La 9:1 (3)-450.

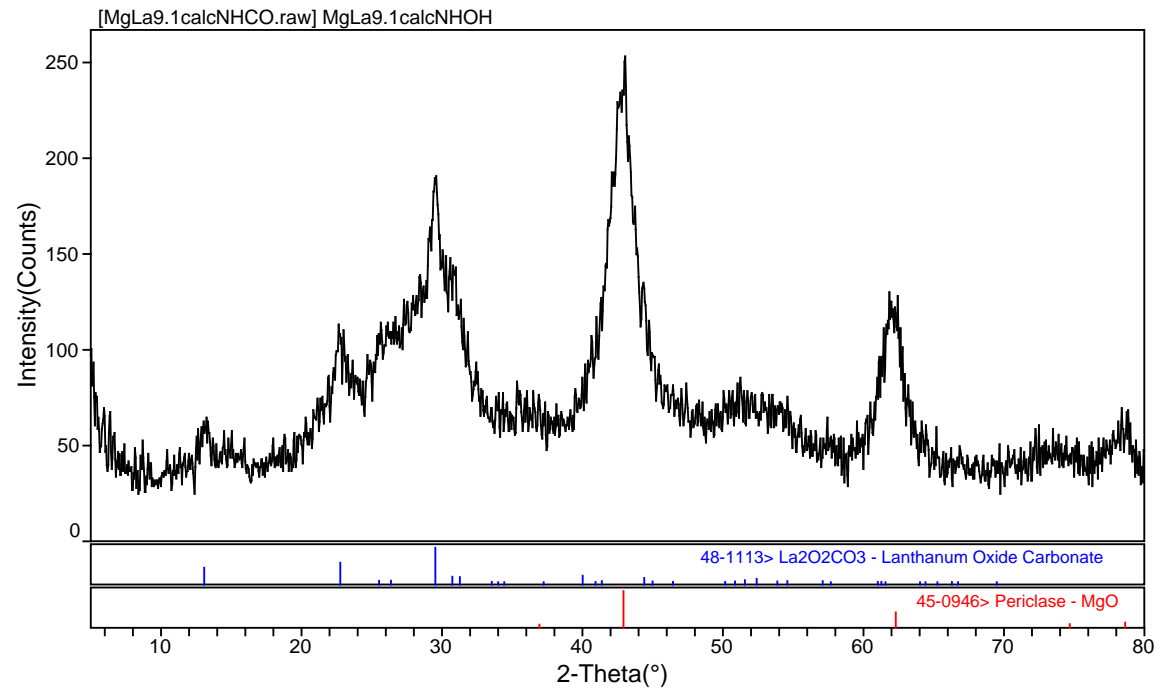


Figura 44- Difratoograma de raios X da amostra Mg/La 9:1 (3)-750.

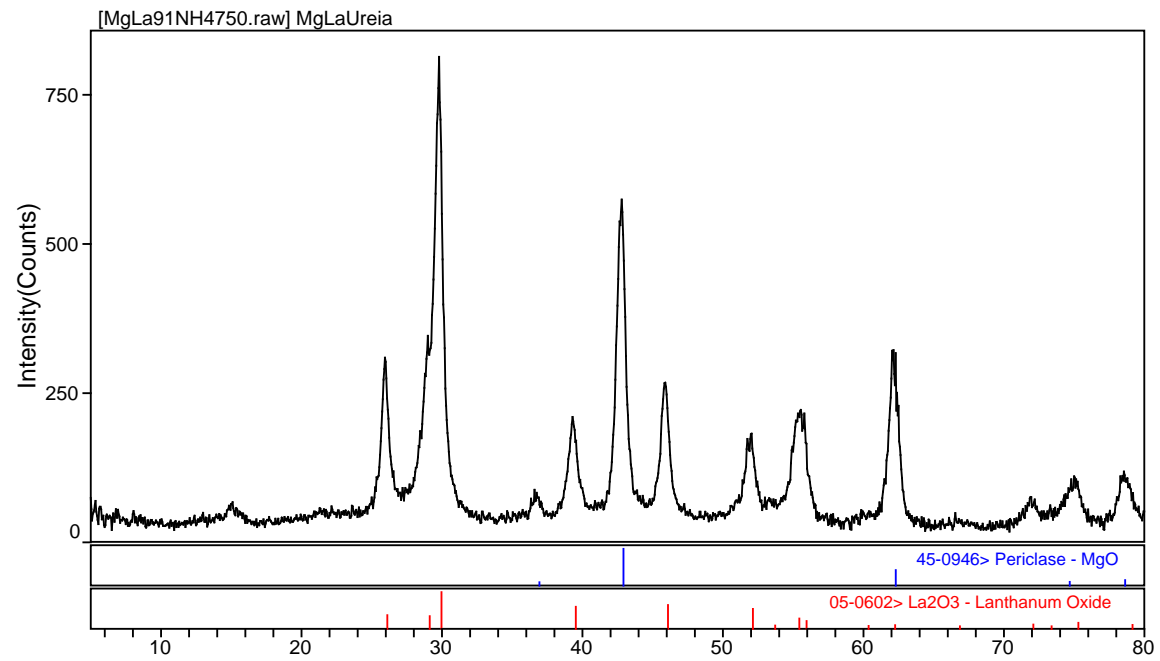


Figura 45- Difratoograma de raios X da amostra Mg/La 1:9 (3).

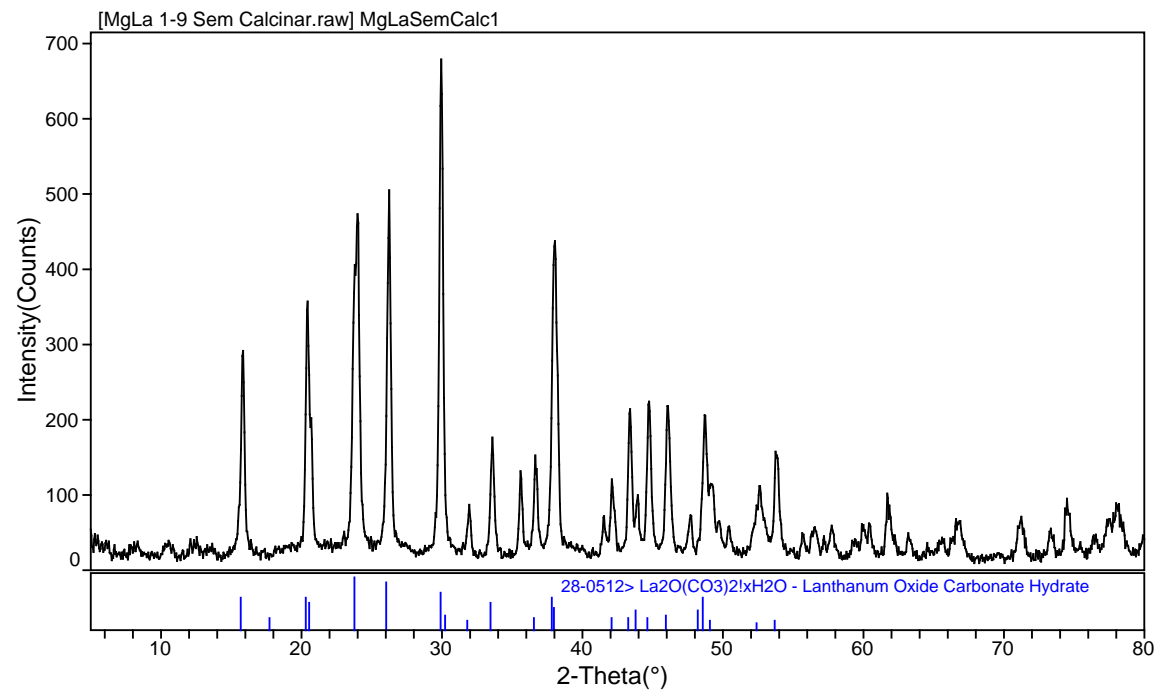
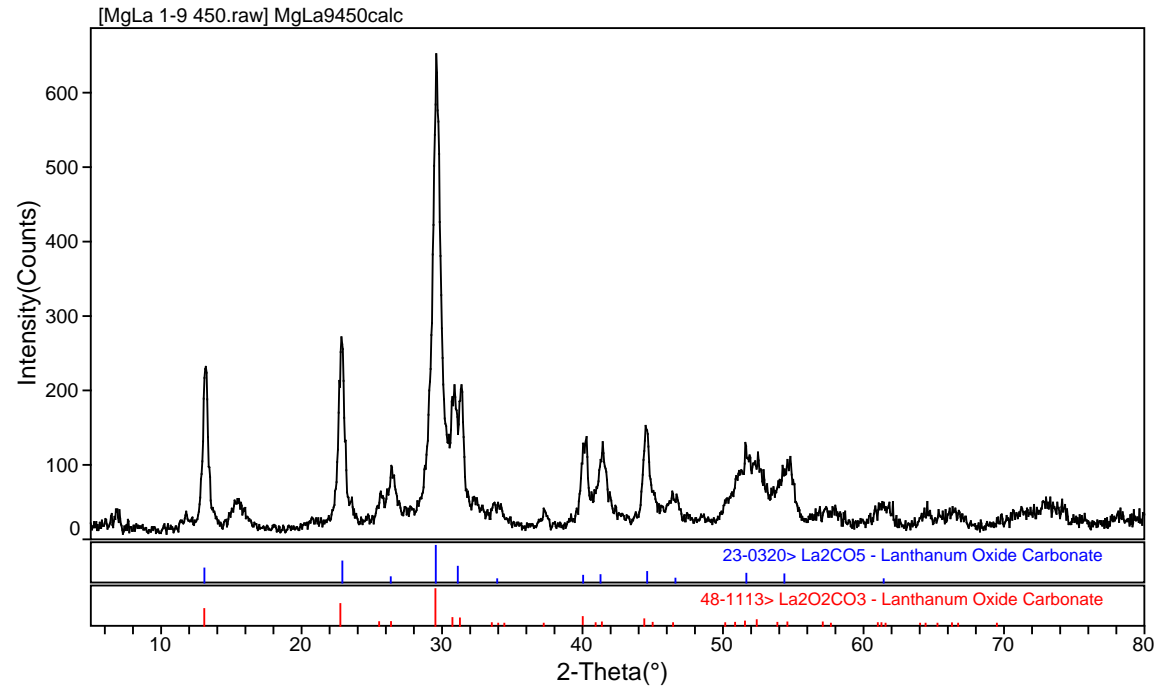


Figura 46- Difratoograma de raios X da amostra Mg/La 1:9 (3)-450.



Al/La

Figura 47- Difratoograma de raios X da amostra Al/La 9:1 (3).

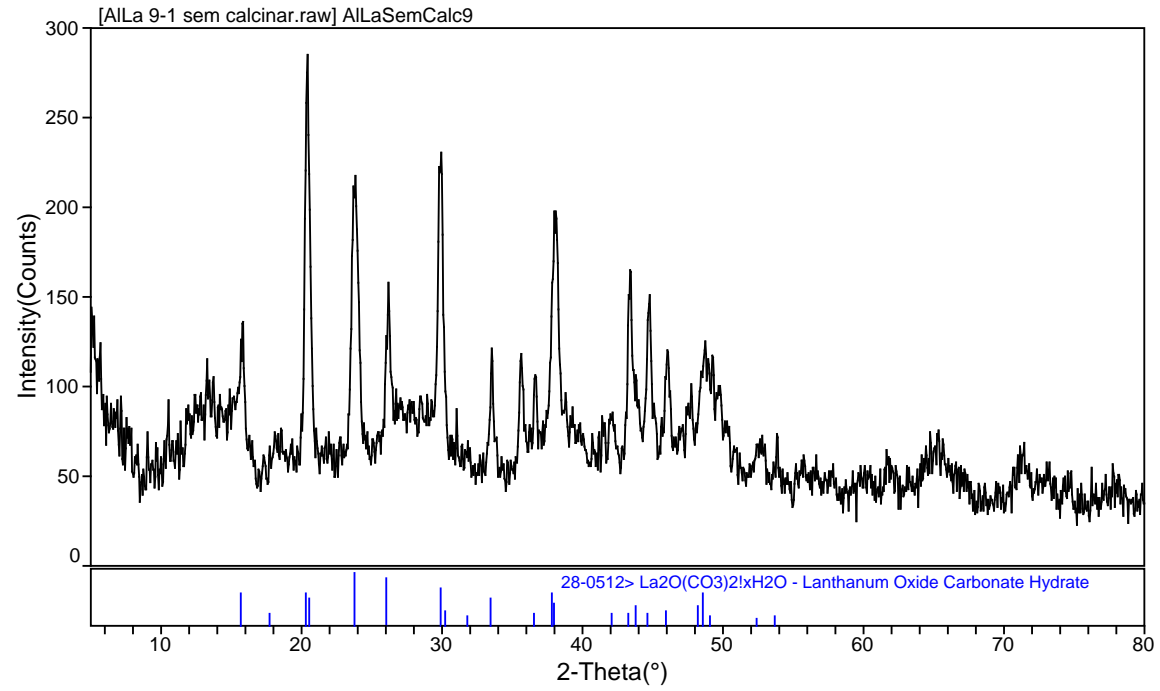


Figura 48- Difratoograma de raios X da amostra Al/La 1:1 (3).

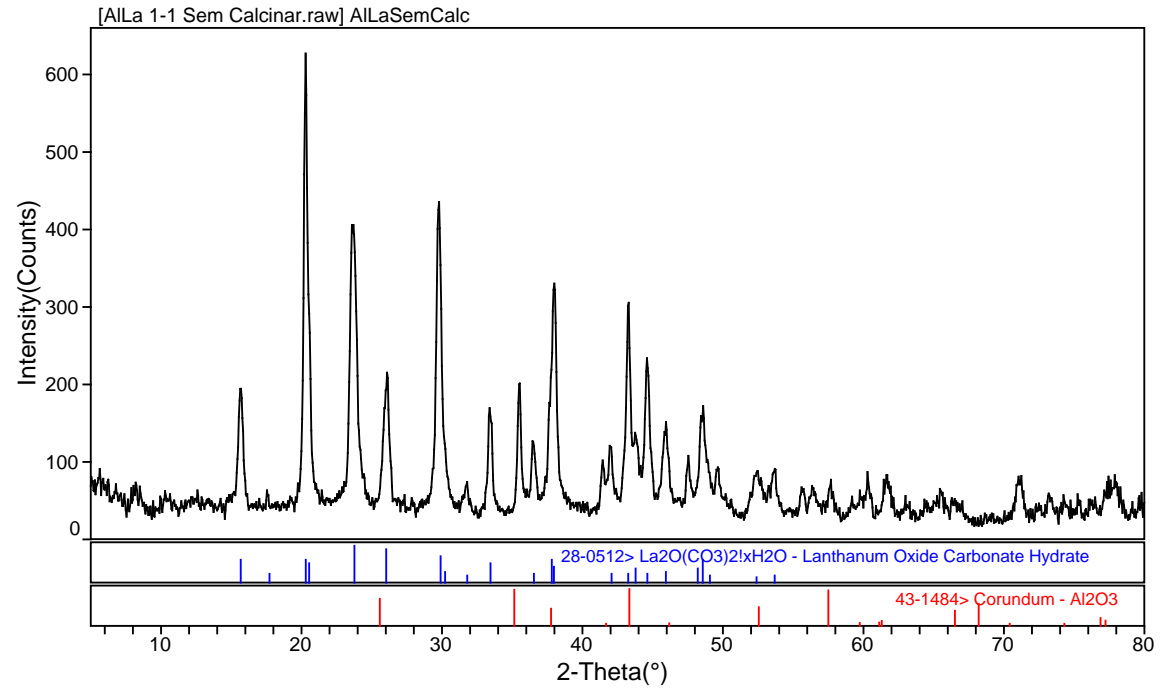


Figura 49- Difratoograma de raios X da amostra Al/La 1:1 (3)-450.

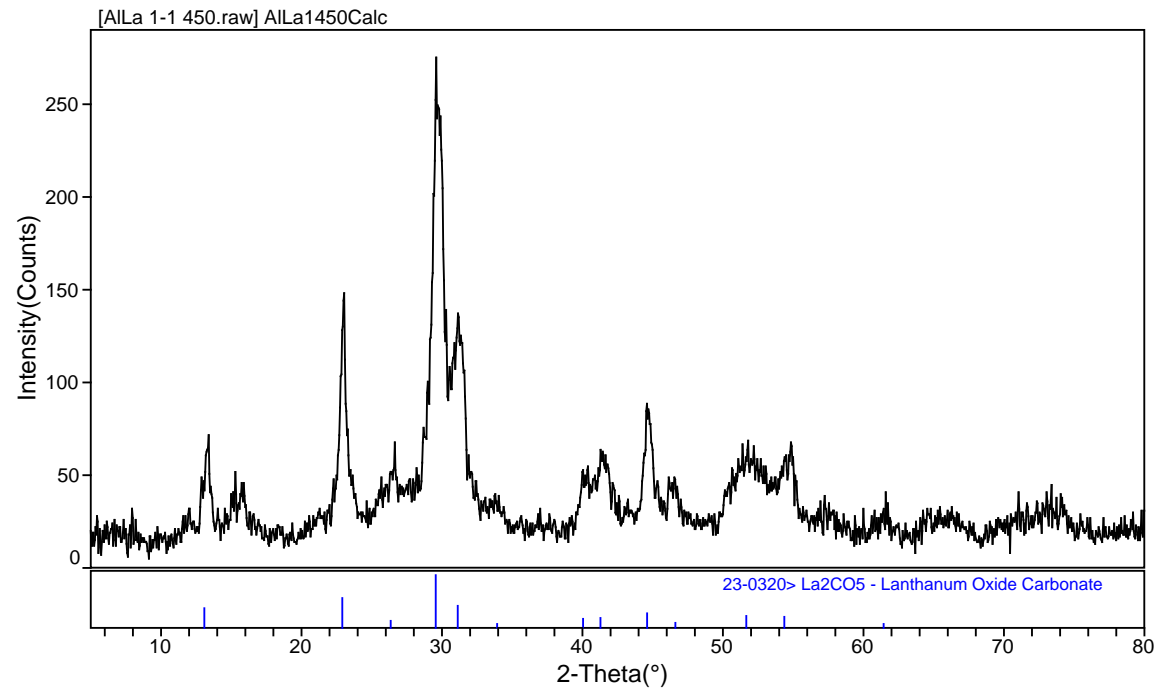


Figura 50- Difratoograma de raios X da amostra Al/La 1:9 (3).

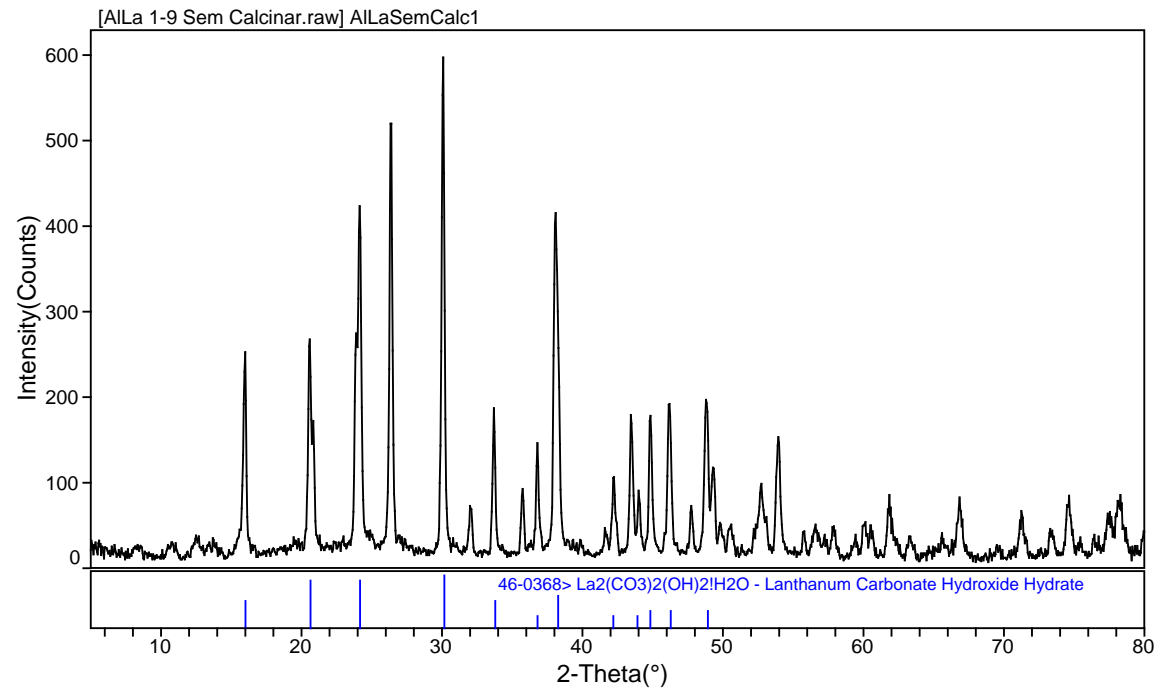
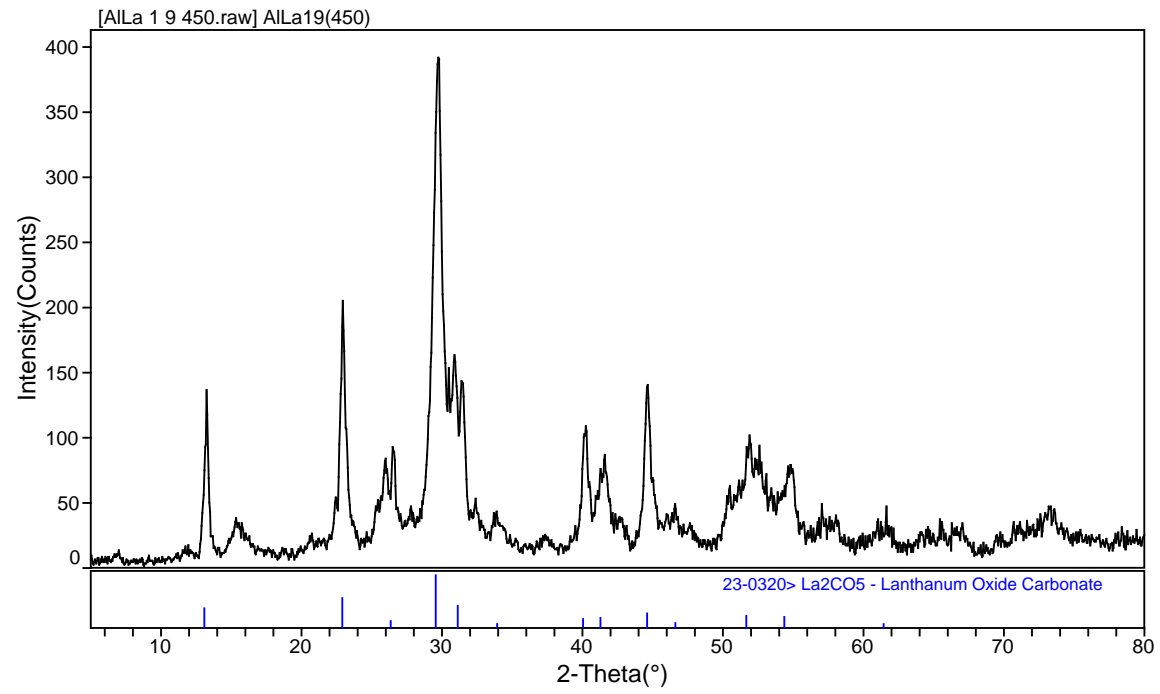
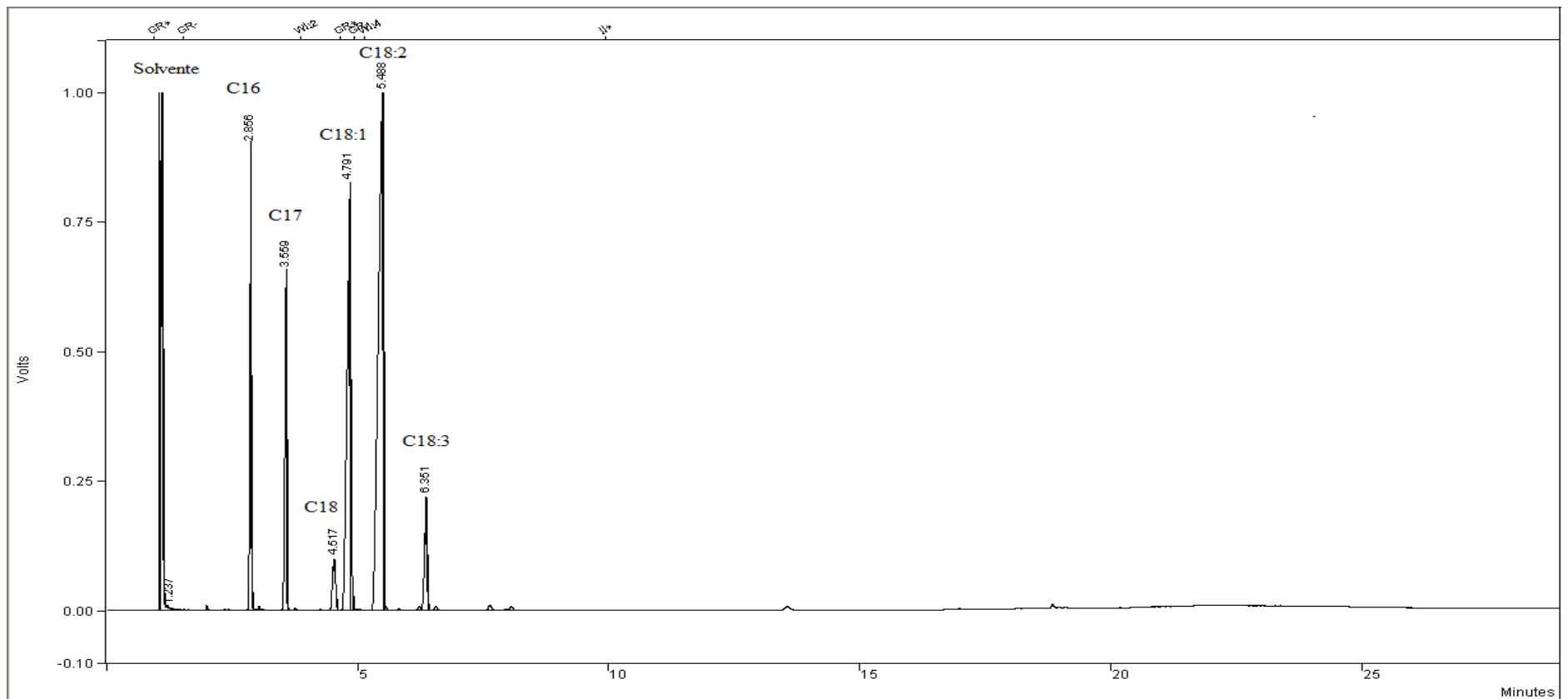


Figura 51- Difratoograma de raios X da amostra Al/La 1:9 (3)-450.



APÊNDICE C – Cromatograma típico

Figura 52- Cromatograma para a amostra Al/La 9:1 para T=180 °C, relação molar metanol/óleo de soja = 45, concentração de catalisador = 5%, e tempo reacional de 4h



APÊNDICE D – Metodologias de cálculo

• Conversão Total do Ácido Graxo

A conversão total do ácido graxo (ácido esteárico ou oleico) foi calculada através da titulação de uma alíquota de 1 mL da amostra, dissolvida em 25 mL de uma mistura de acetona e etanol com proporção de 1:1 e NaOH 0,04 M como agente titulante. O titulado automático utilizado foi o modelo T50 da Mettler Toledo. Primeiramente, calculou-se a acidez da mistura após o processo reacional, segundo a seguinte equação:

$$\text{Acidez (\%)} = \frac{(V - f) \times C}{MM_{\text{ácido oleico}} \times m} \quad (\text{E.1})$$

onde, “V” é o volume em L do NaOH gasto na titulação, “C” é a concentração molar da solução de NaOH em mol/L, “f” é o volume de solução de NaOH utilizado para neutralizar o solvente e “m” é a massa da alíquota em gramas.

Sendo que a acidez inicial foi calculado através das massas iniciais de ácido oleico e óleo de soja, de acordo com a E.2.

$$\text{Acidez}_i (\%) = \frac{m_{\text{ácido oleico}}}{m_{\text{ácido oleico}} + m_{\text{óleo de soja}}} \times 100 \quad (\text{E.2})$$

Em seguida obteve-se a conversão através da Equação E.3.

$$X_{\text{ácido}} (\%) = \frac{\text{Acidez}_i - \text{Acidez}_f}{\text{Acidez}_i} \times 100 \quad (\text{E.3})$$

• Rendimento Total em Ésteres

O rendimento em ésteres metílicos foi calculado da seguinte forma: Primeiramente, preparava-se o padrão de heptadecanoato de metila com uma concentração de 10g.L^{-1} , conforme a equação E.4.

$$C_{\text{padrão}} = \frac{m_{\text{heptadecanoato.de.metila}} \text{ (g)}}{V_{\text{n-heptano}} \text{ (mL)}} \times 0,95 \times 1000 \quad (\text{E.4})$$

O próximo passo era preparar a amostra a ser analisada por cromatografia em fase gasosa, para tal pesava-se 0,1g de biodiesel e adicionava-se 1,0mL do padrão preparado. A massa de ésteres metílicos era obtida através da equação E.5.

$$M_{\text{éster}} = \frac{(A_{\text{total}} - A_{\text{solvente}}) - A_{\text{padrão}}}{A_{\text{padrão}}} \times C_{\text{padrão}} \quad (\text{E.5})$$

E, finalmente, o rendimento era obtido através da equação E.6.

$$\%R_{\text{éster}} = \left(\frac{M_{\text{éster}}}{m_{\text{biodiesel}} \times 1000} \right) \times 100 \quad (\text{E.6})$$

- **Contribuição das reações de esterificação e de transesterificação ao rendimento total em ésteres metílicos**

Sabe-se que a reação de transesterificação é a responsável pela conversão total do óleo de soja e a esterificação à conversão total do ácido graxo (oleico). Num sistema onde se tem ambos os compostos, é necessário avaliar ambas as contribuições.

Primeiramente, calculou-se a massa total de ésteres formados via cromatografia, que envolve tanto os ésteres obtidos por transesterificação como os obtidos por esterificação. Isto foi feito através do rendimento total em ésteres, segundo a seguinte equação:

$$m_{\text{Total de Ésteres}} = R(\%) \times m_{\text{amostra}} \text{ (g)} \quad (\text{E.4})$$

Em seguida, calculou-se a massa de ésteres resultantes da reação de esterificação (oleato de etila), através do resultado de conversão total do ácido oleico com a massa de ácido oleico inicial ($m_{\text{Ác. Oleico i}}$), seguindo-se a estequiometria da reação de esterificação (Figura 10), conforme a equação E.5. As massas molares utilizadas neste cálculo foram: $MM_{\text{Ác.Oleico}} = 282,46 \text{ g/mol}$ e $MM_{\text{Ésteres por Esterificação}} = 310,46 \text{ g/mol}$ (MM do oleato de etila).

$$m_{\text{Ésteres por Esterificação}} = \frac{m_{\text{Ác. Oleico}} (\text{g}) \times X_{\text{ácida}} (\%) \times MM_{\text{Ésteres por Esterificação}} (\text{g/mol})}{MM_{\text{Ác. Oleico}} (\text{g/mol}) \times 100} \quad (\text{E.5})$$

Dessa forma, obteve-se também a massa de ésteres proveniente da reação de transesterificação, através da diferença entre a massa total de ésteres e a massa de ésteres por esterificação (E.6).

$$m_{\text{Ésteres por Transesterificação}} = m_{\text{Total de Ésteres}} (\text{g}) - m_{\text{Ésteres por Esterificação}} (\text{g}) \quad (\text{E.6})$$

Finalmente, os rendimentos totais do óleo de soja e do ácido oleico, em percentuais mássicos, foram calculadas em referência à massa inicial dos mesmos (E.7 e E.8).

$$X_{\text{Transesterificação}} (\%) = \frac{m_{\text{Ésteres por Transesterificação}}}{m_{\text{i. Óleo de soja}}} \times 100 \quad (\text{E.7})$$

$$X_{\text{Esterificação}} (\%) = \frac{m_{\text{Ésteres por Esterificação}}}{m_{\text{i. Ác. Oleico}}} \times 100 \quad (\text{E.8})$$

No início da reação temos o óleo de soja, ácido oleico, metanol e catalisador. No fim da reação separa-se o etanol não reagido, o catalisador e também a água e o glicerol formados. Portanto, foram consideradas as massas iniciais (óleo de soja + ácido oleico) iguais às massas finais (ésteres + ácido oleico não reagido + óleo de soja não reagido).