

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

***SÍNTESE DE BIODIESEL EM MEIO CONTÍNUO PRESSURIZADO
EMPREGANDO HIDROTALCITAS COMO CATALISADORES
HETEROGÊNEOS***

Autor: Anderson Alles de Jesus

Orientadores: Prof. Cláudio Dariva, D.Sc.

Prof. Elton Franceschi, D.Sc.

Prof. André Luis Dantas Ramos, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

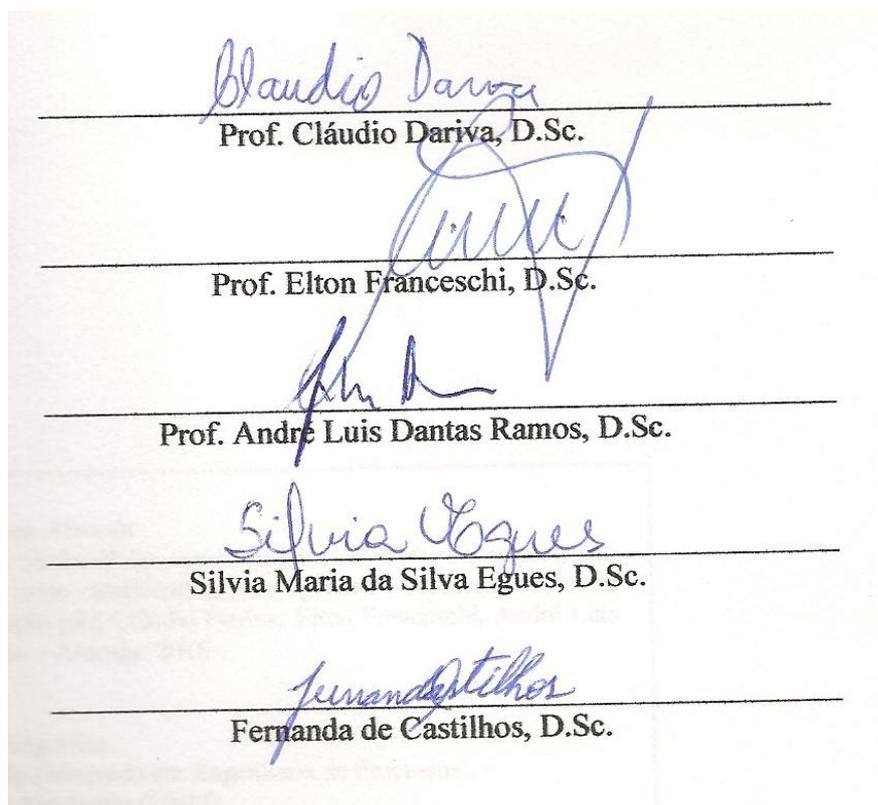
ABRIL DE 2010

SÍNTESE DE BIODIESEL EM MEIO CONTÍNUO PRESSURIZADO EMPREGANDO
HIDROTALCITAS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Anderson Alles de Jesus

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:



Prof. Cláudio Dariva, D.Sc.

Prof. Elton Franceschi, D.Sc.

Prof. André Luis Dantas Ramos, D.Sc.

Silvia Maria da Silva Egues, D.Sc.

Fernanda de Castilhos, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2010

FICHA CATALOGRÁFICA

C!!!e CXXX Jesus, Anderson Alles de.

Transesterificação Catalítica para Síntese de Biodiesel em condições supercríticas em modo contínuo / Anderson Alles de Jesus; orientadores Cláudio Dariva, Elton Franceschi , André Luis Dantas Ramos,. – Aracaju, 2010.

XXX p :il.

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em engenharia de Processo) – Universidade Tiradentes, 2010.

1. Supercrítico. 2. Biodiesel. 3. Tranesterificação. 4. Hidrotalcita. I Dariva, Cláudio (orient.). II. Franceschi, Elton (orient.) III. Ramos, André Luis Dantas (orient.). IV Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: XXXX

xxx.x

À minha mãe, apoiando-me em todas as horas, dedicando todo o seu amor, que tanto foi alívio nas horas difíceis.

Agradecimentos

Ao nosso Deus, digno de toda a honra e louvor, por ser minha fortaleza e meu escudo nos momentos difíceis, por ser meu mais e fiel amigo de todas as horas, a Ele, minha eterna gratidão.

À minha mãe, Adélia, pelo constante apoio, amor, incentivo e pela presença indispensável em todos os momentos difíceis ocorridos durante minha vida, pois sem isto não chegaria onde estou.

Aos meus irmãos, Arley e Alessandro, pelo companheirismo, por me alegrar em todos os momentos, pelo carinho e atenção.

Aos meus avós, Josuel (*in memoriam*) e Judite, que muito me apoiaram para no início desta etapa, sendo como meus pais no momento em que mais precisei.

Ao meu tio, Jorge Henrique, pelo auxílio e apoio moral.

Aos meus orientadores, Dariva, Elton e André, que serviram de alavanca para meu desenvolvimento profissional, amigos que me incentivaram e me ensinaram que o objetivo pode ser alcançado por todos, basta querer, o meu muito obrigado.

Um muito Obrigado especial a Claudio Dariva pela paciência, principalmente pelo incentivo e palavras de conforto em momentos necessários.

Ao meu grande amigo Érito Meirelles, um amigo irmão no qual nunca vou esquecer, dos seus ensinamentos e palavras de conforto.

A todos meus amigos e colegas do mestrado, Márcio, Cesar, Diego, Eduardo, Marluce, Elisângela, Jaqueline, Gustavo do pelo companheirismo. Aos amigos do LTTL, Juciara, Lucas, Aslan, André, Thiago, Weligton, Aiala, Gustavo, Juliana, Tamires e Victor, pessoas estas que me deram uma ajuda imprescindível.

Aos professores Silvia, Lisiane, Alexandre, Montserrat, Cleide, Álvaro, Renan, Daniel, Denise, Giancarlo, Katilin e Eliane, que estiveram sempre presentes durante todas as etapas desta dissertação e que tenho uma grande admiração, muito obrigado por tudo.

Aos funcionários do ITP Nelson, Rui, Cleverton, Sheila, Joilma, Francisco e Nora e os técnicos dos laboratórios Adélia, Elisângela, Luciete, Roneval e Rosicleide pelo apoio prestado nos laboratórios.

À Wilson Linhares, a pessoa que me ensinou o que é um laboratório.

A Dona Darci, que um dia me disse que eu conseguiria o êxito.

A minha namorada Rejane e sua família, pelo seu apoio e incentivo, pela paciência, por estar sempre ao meu lado, por fazer parte da minha vida.

A CAPES, órgão financiador que incentiva o desenvolvimento de pesquisas no Brasil.

Ao DEQ/UEM, em especial ao professor Lúcio Cardoso e Vladimir Cabral, como também aos colegas Daniel, Rogério Favaretto, que me acolheram e muito bem em Maringá.

Ao GREENTEC/UFRJ, pela oportunidade ímpar, em especial Donato Aranda, Mariana Souza e Carla Pereira.

Ao DEQ/UFRN na pessoa da Professora Elisa, pela oportunidade de conhecer outras instituições de ensino/pesquisa do Nordeste.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho.

*The winner takes it all
The loser standing small
Beside the victory
That's a destiny
(Benny Andersson & Björn Ulvaeus)*

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

SÍNTESE DE BIODIESEL EM MEIO CONTINUO PRESSURIZADO EMPREGANDO HIDROTALCITAS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Anderson Alles de Jesus

Motivado pelas limitações nas fontes de energia e pela melhoria das questões ambientais, as fontes alternativas de energia, dentre as quais o biodiesel, vem sendo um tema intenso estudo. O biodiesel é produzido por rotas tradicionais e consolidadas, como a transesterificação/esterificação, empregando aquecimento convencional e catálise homogênea. Contudo, novas técnicas estão sendo estudadas, tais como o emprego de processos pressurizados, a produção em modo contínuo e o uso de catalisadores heterogêneos, entre outras. O presente trabalho tem como foco investigar o emprego de catalisadores heterogêneos do tipo hidrotalcita, em sistema pressurizado e em modo contínuo para a produção de biodiesel. Uma unidade experimental de bancada foi montada no Laboratório de Termodinâmica Aplicada do ITP/UNIT, composta por um reator tubular recheado com o catalisador heterogêneo conectado a uma bomba de HPLC. Foram investigados os efeitos da temperatura (150 a 350°C), do fluxo volumétrico de reagentes (0,5 a 5 mL/min), da razão molar óleo:álcool (1:20 a 1:100) e do tipo de álcool (etanol e metanol) sobre a conversão em ésteres da reação. Os resultados da transesterificação do óleo de soja indicaram conversões em ésteres de até 93%. A temperatura apresentou influência marcante na conversão. O fluxo volumétrico dos reagentes e a razão molar óleo:álcool apresentaram pontos ótimos dentro da faixa experimental investigada. O uso do reator tubular continuamente durante 46 horas indicou que o catalisador é estável dentro deste período. Em geral os resultados indicaram que o processo investigado, uso de hidrotalcitas como catalisador heterogêneo em modo contínuo e pressurizado, permite operar em condições de processo mais amenas do que o processo supercrítico não catalítico, com resultados promissores para a produção de biodiesel, principalmente quando se considera os curtos tempos de residência da reação (tipicamente em torno de 10 minutos).

Palavras-chave: Biodiesel, Catálise, supercrítico, metanol.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PRODUCTION OF BIODIESEL IN THE CONTINUOUS PRESSURIZED EMPLOYEE HYDROTALCITE AS HETEROGENEOUS CATALYSTS

Anderson Alles de Jesus

The search for alternative sources of energy, as the biodiesel, has becoming increase attention due to ambient and economical aspects. The biodiesel is traditional produced by traditional routes like tranesterification and esterification using homogeneous catalysts and conventional heating. On the other hand, new technologies have been studied as the development of continuous process, the use of supercritical fluids and heterogeneous catalysts. The present work aims to investigate the use of hydrotalcites as heterogeneous catalysts in a pressurized pressure in continuous mode. A experimental unit was built at the Applied Thermodynamics Laboratory of the ITP/Unit, which is composed basically of a bed of heterogeneous catalysts placed in a tubular reactor connected to a HPLC pump. The effects of temperature (150 a 350°C), volumetric flow rate (0.5 to 5 mL/min), molar ratio of oil to alcohol (1:20 to 1:100), type of alcohol (ethanol and methanol) on the reaction conversion in esters was investigated. The soybean oil was used as vegetable oil source, and conversions up to 93% were obtained. The results showed that the temperature has a pronounced effect on the results in the experimental range investigated. The volumetric flow rate and the molar ratio oil:alcohol presented optimum values inside the experimental range investigated. The use of the tubular reactor continuously by 46 hours consecutive indicates that the hydrotalcite is stable during this period. In general, the results indicated that the developed technology, the use of a heterogeneous catalyst in a compressed tubular reactor in continuous mode, permits the use of gentle experimental conditions in relation to the non-catalytic supercritical process, with promising results for the biodiesel production, mainly when is considered the very short residence times of the reaction (around 10 minutes).

Keywords: Biodiesel, catalysis, supercritical e methanol

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS	4
2.3 ROTAS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL	6
2.3.1 Pirólise	6
2.3.2 Hidroesterificação	7
2.3.2 Transesterificação	8
2.4 TRANSESTERIFICAÇÃO SUPERCRÍTICA	9
2.5 TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA	12
2.5.1 Catalisadores enzimáticos	12
2.5.2 Catalisadores homogêneos	12
2.5.3 Catalisadores heterogêneos	14
2.6 HIDROTALCITAS	15
2.6.1 Aspectos Estruturais	16
2.6.1 Métodos de síntese de hidrotalcitas	18
2.6.2 Caracterização das hidrotalcitas	19
Análise termogravimétrica (ATG)	19
Difração de raios-x (DRX)	20
Análises de temperatura programada	20
Fluorescência Raio-X	21
Adsorção de nitrogênio	21
Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)	22
2.7 CONSIDERAÇÕES GERAIS	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	24
3.1.1 Síntese	24
3.1.2 Caracterização	26
Composição Química	26
Análise textural	26
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	26
Análise termogravimétrica	26
Difratometria de Raios X	27
Dessorção a temperatura programada (TPD) de CO ₂	27
3.2 PRODUÇÃO DE BODIESEL	28
3.2.1 Reagentes	28
3.2.2 Aparato experimental para síntese de biodiesel	29
3.2.3 Procedimento Experimental	31
3.3 PREPARO DE AMOSTRA PARA QUANTIFICAÇÃO EM ÉSTER	33
Lavagem dos reagentes	33
Evaporação com Nitrogênio	33
Adição de cicloexanol	34
3.3.1 Quantificação em Éster	34
3.4 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	35
3.4.1 Temperatura	37
3.4.2 Razão molar entre óleo e álcool	38
3.4.3 Quantidade de catalisador	38
3.4.5 Tempo de residência	39
3.4.6 Recuperação do catalisador e Estabilidade	39
3.5 VOLUME LIVRE DO LEITO	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	42
4.1.1 Composição Química	42

4.1.2 <i>Análise Textural</i>	42
4.1.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	43
4.1.4 <i>Análise termogravimétrica</i>	44
4.1.5 <i>Difração Raio-X</i>	46
4.1.6 <i>Dessorção a temperatura programada (TPD) de CO₂</i>	47
4.2 RESULTADOS PRELIMINARES DE SÍNTESE DE BIODIESEL	48
4.2.1 <i>Efeito de mistura</i>	48
4.2.2 <i>Estudo de perda de Carga</i>	49
4.2.3 <i>Testes catalíticos preliminares</i>	52
4.3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM MEIO CONTÍNUO CATALÍTICO.....	53
4.4 EFEITO DO FLUXO DA MISTURA REACIONAL.....	54
4.5 EFEITO DA TEMPERATURA.....	56
4.6 EFEITO DA RAZÃO MOLAR ÓLEO:ÁLCOOL	59
4.7 EFEITO DA REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	60
4.8 EFEITO DO ÁLCOOL	61
4.9 EFEITO DE EFETIVIDADE DO CATALISADOR	61
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	64
5.1. CONCLUSÃO	64
5.2. SUGESTÕES	65
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESQUEMA REPRESENTATIVO DA REAÇÃO DE PIRÓLISE DE ÓLEOS VEGETAIS (SUAREZ ET AL., 2007).	7
FIGURA 2. ETAPAS DA ESTERIFICAÇÃO (SCHUCHARDT ET AL., 1998).	7
FIGURA 3. ETAPAS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.	8
FIGURA 4. ESQUEMA GLOBAL DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS COM METANOL	9
FIGURA 5. CURVAS CINÉTICAS OBTIDAS NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA COM O (A) METANOL E (B) ETANOL (OLIVEIRA ET AL., 2006).	13
FIGURA 6. PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATÁLISE ÁCIDA PARA ETANOL(A) E METANOL(B) (OLIVEIRA ET AL., 2006).	14
FIGURA 7: ESTRUTURAS DE (A) BRUCITA, (B) MATERIAL DO TIPO HIDROTALCITA (KAMATH ET AL., 1997).	16
FIGURA 8: ARRANJO DAS INTERCAMADAS LAMELARES DAS HIDROTALCITAS.	17
FIGURA 9. ESQUEMA DE SÍNTESE DA HIDROTALCITA POR COPRECIPITAÇÃO.	25
FIGURA 10: UNIDADE EXPERIMENTAL PARA SÍNTESE DE BIODIESEL EM MODO CONTÍNUO (SANTOS, 2009).	29
FIGURA 11: VISTA INTERNA DO FORNO DE AQUECIMENTO COM DIFERENTES GEOMETRIAS DE REATORES: (A) REATOR NÃO-CATALÍTICO EM ESPIRAL COM DIÂMETRO EXTERNO DE 1/4 DE POLEGADA E VOLUME DE 30 ML ACOPLADO A UM REATOR CATALÍTICO COM VOLUME DE 3 ML. (B) REATOR CATALÍTICO COM DIÂMETRO EXTERNO DE 3/8 DE POLEGADAS E VOLUME DE APROXIMADAMENTE 15 ML	30
FIGURA 12: VISTA GERAL DA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A ALTA TEMPERATURA EM MODO CONTÍNUO.	31
FIGURE 13: APARATO EXPERIMENTAL	40
FIGURA 14: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N ₂ DAS HIDROTALCITAS HT 0,20, HT 0,33.	43
FIGURA 15: MICROGRAFIAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AS HIDROTALCITA 0,20(A) E 0,33(B), RESPECTIVAMENTE.	44
FIGURE 17: CURVAS DE TG DAS HIDROTALCITAS COM DIFERENTES RAZÕES ENTRE AL-MG.	45
FIGURA 17. DIFRATOGRAMA DAS HIDROTALCITA (A) HT0,20, (B)HT0,33.	46
FIGURA 18: GRÁFICOS DE DESSORÇÃO DE CO ₂ DOS CATALISADORES HT0,20 (A) E HT0,33(B).	47
FIGURA 19: VISTAS DETALHADAS DA COLOCAÇÃO DO LEITO RECHEADO COM O CATALISADOR.	50
FIGURE 20: PRENSA PARA AUMENTO DE GRANULOMETRIA DO CATALISADOR.	50
FIGURE 21: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA O CICLO DE AUMENTO DA GRANULOMETRIA DA HIDROTALCITA.	51

<i>FIGURA 22: MICROGRAFIA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA HIDROTALCITA APÓS PELETIZADA EM PRENSA MECÂNICA E REMASSERADA.</i>	51
<i>FIGURA 23. PERDA DE CARGA (BAR) EM FUNÇÃO DO FLUXO DA MISTURA REACIONAL, COM TEMPERATURA DE 300°C E 40:1 DE RAZÃO ÁLCOOL:ÓLEO.</i>	52
<i>FIGURA 24. COMPARAÇÃO ENTRE O EFEITO DA AGITAÇÃO POR ESFERAS DE VIDRO E O EFEITO DA ADIÇÃO DE PEQUENA QUANTIDADE DE CATALISADOR AO PROCESSO, A 200 BAR DE PRESSÃO E FLUXO DE 1 ML\MIN.</i>	52
<i>FIGURA 25. TESTE DE FUNCIONALIDADE DO CATALISADOR EM FUNÇÃO DO TEMPO. AS CONDIÇÕES REACIONAIS PARA EXECUÇÃO DESSE EXPERIMENTO FOI SOBRE UMA PRESSÃO DE 200 BAR E FLUXO DE 1 ML\MIN.</i>	53
<i>FIGURA 26. EFEITO DO FLUXO VOLUMÉTRICO DE ALIMENTAÇÃO DOS REAGENTES SOBRE O RENDIMENTO DA REAÇÃO. AS CONDIÇÕES REACIONAIS PARA EXECUÇÃO DESSE EXPERIMENTO FOI SOBRE UMA PRESSÃO DE 150 BAR E TEMPERATURA DE 250°C.</i>	55
<i>FIGURA 27. EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A CONVERSÃO EM ÉSTERES DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO SOJA EM MEIO CONTÍNUO EMPREGANDO HIDROTALCITA COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO NA CONDIÇÃO OPERACIONAL DE 150 BAR.</i>	57
<i>FIGURA 28. MISCIBILIDADE DE ÓLEO DE SOJA E ETANOL A PARTIR DA TEMPERATURA AMBIENTE ATÉ 400°C, A 100 BAR, COM RAZÃO MOLAR ÓLEO:ÁLCOOL DE 1:16 (ANISTECU ET AL., 2008)</i>	58
<i>FIGURA 29. EFEITO DA RAZÃO MOLAR ÓLEO:ÁLCOOL SOBRE A CONVERSÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DE ÓLEO DE SOJA EM REATOR CONTÍNUO PRESSURIZADO EMPREGANDO HIDROTALCITAS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS SOBRE UM FLUXO DE 1 ML/MIN, PRESSÃO DE 150 BAR E TEMPERATURA DE 250 °C.</i>	59
<i>FIGURA 30: ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR. (A) FLUXO DE 0,5 ML/MIN) (B) FLUXO DE 1,0 ML/MIN, A UMA PRESSÃO DE 150 BAR.</i>	60
<i>FIGURA 31. EFEITO DA UTILIZAÇÃO DE METANOL E ETANOL SOBRE O RENDIMENTO DA REAÇÃO DE SÍNTESE DE BIODIESEL EM MEIO SUPERCRÍTICO EMPREGANDO HIDROTALCITAS COMO CATALISADORES.</i>	61
<i>FIGURE 35: ESTUDO DA EFETIVIDADE DO CATALISADOR PARA LONGOS TEMPOS DE REAÇÃO.</i>	62

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. VANTAGENS DO BIODIESEL EM RELAÇÃO AO PETRO-DIESEL	5
TABELA 2: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO METANOL EM CONDIÇÕES NORMAIS E EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS (ADAPTADO DE KUSDIANA E SAKA (2004)B; DEMIRBAS (2002); CAO ET AL. (2005)).....	10
TABELA 3. QUANTIDADE DE REAGENTES UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DAS HIDROTALCITAS.	25
TABELA 4: PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DOS REAGENTES UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DE BIODIESEL COM ÁLCOOL SUPERCRÍTICO EM MEIO CONTÍNUO EMPREGANDO HIDROTALCITAS COMO CATALISADOR.....	28
TABELA 5: COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA COM RELAÇÃO À CONVERSÃO EM ÉSTERES PARA TRÊS DISTINTAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE SÍNTESE DE ÉSTERES METÁLICOS.....	34
TABELA 6: CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA ANÁLISE DE BIODIESEL.	35
TABELA 7: VARIÁVEIS E CONDIÇÕES INVESTIGADAS NOS TESTES COM LEITO DE ESFERAS DE VIDRO E CATALISADOR ACOPLADOS AO LEITO NÃO CATALÍTICO.	36
TABELA 8: VARIÁVEIS E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS INVESTIGADAS NA VERIFICAÇÃO DA ESTABILIDADE DO CATALISADOR AO LONGO DOS EXPERIMENTOS, JUNTAMENTE COM O LEITO NÃO CATALÍTICO.....	36
TABELA 9: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS VARIÁVEIS INVESTIGADAS.....	37
TABELA 10: TABELA DE RESULTADOS ENCONTRADOS RELATIVO AO VOLUME LIVRE DO REATOR CATALÍTICO.	41
TABELA 11: COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DAS HIDROTALCITAS SINTETIZADAS.	42
TABELA 12: CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS DAS HIDROTALCITAS SINTETIZADAS.....	43
TABELA 13: RESULTADOS DAS ANÁLISES DE TERMOGRAVIMETRIA DIFERENCIAL DOS CATALISADORES.....	45
TABELA 14. PARÂMETROS DE CÉLULA UNITÁRIA DAS HIDROTALCITAS SINTETIZADAS.....	46
TABELA 15: QUANTIFICAÇÃO DO TPD-CO ₂ EM MOLES CO ₂ POR GRAMA DE CATALISADOR.	47
TABELA 16: COMPARAÇÃO ENTRE CONVERSÕES OBTIDAS NO LEITO NÃO CATALÍTICO E DO LEITO COM ESFERAS DE VIDRO + LEITO NÃO CATALÍTICO.....	49
TABELA 17: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM MEIO SUPERCRÍTICO CONTÍNUO EMPREGANDO HIDROTALCITAS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS.....	54

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos muito se tem falado a respeito do esgotamento das reservas de petróleo, bem como no impacto ambiental que o seu processamento provoca. Assim, é crescente o interesse em um desenvolvimento tecnológico baseado na sustentabilidade, buscando fontes alternativas de energia. Dentro do cenário de energia limpa, o biodiesel é uma alternativa atrativa que pode ser obtida através de fontes renováveis.

O biodiesel é um combustível não derivado do petróleo, possuindo combustão mais limpa e é obtido a partir de matérias-primas renováveis (Ex: óleos vegetais ou gorduras animais). É constituído de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) ou ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE), derivados, em geral, da transesterificação de triglicerídeos com metanol ou etanol, respectivamente, na presença ou não de catalisadores adequados (SILVA, 2008).

As primeiras experiências em se utilizar um óleo vegetal como alternativa para a substituição ao diesel em motores com ignição por compressão ocorreu ao final do século XIX, pela companhia Otto, que apresentou um protótipo de motor na Exposição Universal de Paris, em 1900, acionado com óleo de amendoim (cultura que naquela época era muito difundida nas colônias francesas da África).

Atualmente, o governo brasileiro implementou o uso comercial de biocombustíveis na matriz energética através da lei nº 11.097, de 13/01/2005. Esta lei regulamenta a introdução do biodiesel como combustível, além de prever o uso opcional de blendas (biodiesel/diesel fóssil). A comercialização opcional teve início com a mistura de 2% de biodiesel ao óleo diesel (B₂) no final de 2007. Os percentuais foram aumentando gradativamente, sempre em datas anteriores às previstas em lei, chegando-se à adição obrigatória de 5% (B₂) a partir de janeiro de 2010. Cabe à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) monitorar as misturas, certificando a qualidade da mistura biodiesel/diesel através de análises laboratoriais evitando que o produto seja adulterado, como acontece com a gasolina e o álcool (RESOLUÇÃO ANP nº 15).

A transesterificação, também chamada de alcoólise, consiste na reação entre um álcool, geralmente de cadeia curta, e um triglicerídeo, que pode ser oriundo de matriz vegetal ou animal. Os produtos obtidos a partir desta reação são os ésteres dos ácidos graxos (biodiesel) e o glicerol.

Dentre os processos para a produção de biodiesel, o mais comum é a reação de transesterificação em modo batelada empregando catalisadores homogêneos com caráter básico. A produção de biodiesel pela rota convencional, embora seja simples, rápida e com altos rendimentos, apresenta vários inconvenientes, tais como custos com catalisador, saponificação de ácidos graxos livres e dificuldade de purificação e separação dos produtos da reação, o que implica em altos custos de produção e energia (KUSDIANA e SAKA, 2001a).

Diante da necessidade de reduzir os custos de produção oriundos de etapas subsequentes de separação e purificação do biodiesel em relação ao meio reacional, tem se buscado constantemente o desenvolvimento de técnicas alternativas para a produção deste biocombustível empregando diferentes tipos de catalisadores heterogêneos químicos com caráter ácido ou básico ou, ainda, catalisadores heterogêneos bioquímicos - enzimas (MACLEOD *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2009; LUKIC *et al.*, 2009; MACARIO *et al.*, 2010). Com este tipo de catalisador é possível conduzir reações de transesterificação tanto com óleo vegetal refinado quanto com óleos utilizados em frituras com alto índice de acidez, ocasionado pela presença de ácidos graxos livres e água. Além disto, a separação dos produtos da reação é bastante simples (DI SERIO *et al.*, 2007). Porém, as temperaturas reacionais empregando este tipo de catalisador são altas, da ordem de 200°C, além de longos tempos de reação que podem chegar até várias horas (ZABETI *et al.*, 2009).

Visando suprir as deficiências apresentadas acima, processos não catalíticos, utilizando um solvente (geralmente metanol ou etanol) em condições supercríticas, têm sido amplamente investigados. Tais processos apresentam como resultado um alto rendimento em ésteres em baixos tempos de reação associados à isenção de catalisadores e solventes orgânicos, uma vez que o próprio álcool atua como reagente e solvente do meio, proporcionando uma maior facilidade na etapa de separação e purificação dos ésteres produzidos (VIEITEZ *et al.*, 2008; VIEITEZ *et al.*, 2009; DEMIRBAS, 2009). Porém, as condições reacionais empregando o método supercrítico são bastante severas com temperaturas acima de 300°C e pressões acima de 200 bar, podendo levar também a reações de degradação (WANG *et al.*, 2008). Além disto, são utilizadas grandes quantidades de álcool em relação ao óleo vegetal.

A adição de catalisadores heterogêneos ao método supercrítico tem sido recentemente reportada na literatura, com o objetivo de amenizar as condições reacionais, principalmente de temperatura e pressão (LEE *et al.*, 2009; MACARIO *et al.*, 2010) Neste processo, o decréscimo na conversão da reação pela diminuição da temperatura é compensado pela ação do catalisador. Além disso, a utilização de catalisadores heterogêneos juntamente com o

método que emprega álcool em condições supercríticas, em modo contínuo, torna-se bastante interessante, uma vez que possibilita um melhor controle das variáveis de processo, garantindo um efetivo controle de qualidade dos produtos gerados (HEGEL *et al.*, 2006).

Dentro deste contexto, o objetivo geral do presente trabalho foi avaliar as condições de produção de biodiesel em meio contínuo, supercrítico, utilizando hidrotalcitas como catalisadores heterogêneos, metanol, etanol e óleo de soja como reagentes. Para alcançar este objetivo, primeiramente foi realizada a síntese e caracterização do catalisador e posteriormente foram avaliados os efeitos de parâmetros operacionais como temperatura reacional, razão molar metanol/óleo, vazão da mistura reacional e quantidade de catalisador. Também foi avaliada a reutilização do catalisador, bem como sua estabilidade frente a longos períodos reacionais. Os ésteres oriundos da reação de transesterificação foram analisados e quantificados por cromatografia gasosa. O catalisador foi caracterizado quanto às suas características químicas, texturais e térmicas por diferentes técnicas tais como termogravimetria, difração de raio-X, análises de temperatura programada, microscopia eletrônica de varredura e adsorção de nitrogênio, para determinar propriedades como estabilidade térmica, estrutura cristalina, composição elementar, morfologia, área específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição de tamanhos de poros, dentre outras.

Para a apresentação deste trabalho, adotou-se o seguinte esquema expositivo: no Capítulo 2 é apresentada uma breve revisão da literatura a respeito das rotas de produção de biodiesel, principais tipos de catalisadores utilizados na produção de biodiesel, focando principalmente em hidrotalcitas. No Capítulo 3 é apresentada uma descrição dos materiais empregados, dos métodos e procedimentos experimentais utilizados para a síntese e caracterização do catalisador, bem como para síntese e caracterização do biodiesel produzido. Os resultados obtidos com relação às características do catalisador e com relação à produção de biodiesel em meio contínuo supercrítico com catalisador heterogêneo são apresentados e discutidos no Capítulo 4. Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e sugestões pertinentes para a continuidade do presente trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 *Energias Renováveis*

Desde o início do século XX, o mundo sofre com o aumento na exploração dos recursos naturais, com a poluição atmosférica e com a degradação do solo, tendo em vista que essas necessidades energéticas mundiais são supridas em sua grande maioria por fontes petroquímicas, carvão mineral, gás natural, e energia nuclear. Segundo o Ministério das Minas e Energia (MME), o petróleo e seus derivados representam mais de 36% da matriz energética brasileira em 2006, diminuindo gradativamente anualmente.

Devido à premência das questões ambientais, as fontes energéticas alternativas vêm ocupando um espaço cada vez maior por medidas e discussões governamentais. Pode-se citar alguns exemplos, tais como a energia solar (oriunda de raios solares), a eólica (oriunda dos ventos), energia hídrica (oriunda das quedas d'água) e a biomassa (matéria de origem vegetal). Assim, é crescente o interesse em um desenvolvimento tecnológico baseado na sustentabilidade, buscando fontes alternativas de energia. Dentro do cenário de energia limpa, o biodiesel é uma alternativa atrativa que pode ser obtida através de fontes renováveis.

Segundo a resolução 42 de 24/11/2004 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, o biodiesel é definido como um combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais. Por ser renovável e apresentar grandes quantidades de carbono, o biodiesel é considerado um combustível alternativo potencial, apresentando propriedades similares ou até superiores às do óleo diesel convencional. A Tabela 1 apresenta algumas das vantagens do biodiesel em relação ao diesel convencional (Kusdiana e Saka, 2001^a; Demirbas, 2002; He *et al.*, 2007; SANTOS, 2010).

Tabela 1. Vantagens do biodiesel em relação ao petro-diesel.

Questões	Vantagens
Ambientais	<ul style="list-style-type: none"> ✓ livre de enxofre e aromáticos; ✓ caráter renovável e biodegradável; ✓ reduz as emissões de material particulado, monóxido de carbono, óxidos sulfúricos, hidrocarbonetos policíclicos e aromáticos, porém, apresenta maiores emissões de gases nitrogenados quando comparado com o óleo diesel; ✓ possibilita o aproveitamento de óleos já utilizados em frituras
Técnicas	<ul style="list-style-type: none"> ✓ tem alto número de cetanos, o que torna melhor a combustão; ✓ apresenta boa lubricidade; ✓ possui ponto de fulgor mais elevado quando comparado ao óleo diesel, portanto é mais seguro; ✓ mistura-se prontamente com o óleo diesel em qualquer proporção e a mistura permanece estável.
Econômicas	<ul style="list-style-type: none"> ✓ reduz a dependência do óleo diesel importado; ✓ possibilita o fortalecimento do agronegócio; ✓ induz um desenvolvimento regional sustentado; ✓ gera créditos de carbono via Projetos de MDL.
Sociais	<ul style="list-style-type: none"> ✓ gera empregos diretos e indiretos em áreas rurais; ✓ contribui para a fixação do homem no campo.

O cunho social é um dos fatores mais importantes, tendo em vista que o programa nacional para produção e uso do biodiesel tem como um dos focos a inclusão social, através da agricultura familiar. Estudos desenvolvidos pelos Ministérios do Desenvolvimento Agrário, Agricultura, Pecuária e Abastecimento, da Integração Nacional e das Cidades mostram que a cada 1% de substituição de óleo diesel por biodiesel produzido com a participação da agricultura familiar podem ser gerados cerca de 45 mil empregos no campo, com uma renda média anual de aproximadamente R\$ 4.900,00 por emprego (Portal Biodiesel).

Mundialmente passou-se a utilizar uma nomenclatura para identificar a concentração de biodiesel em mistura com diesel mineral: BXX, onde XX é a percentagem em volume do

biodiesel na mistura. Por exemplo B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com concentrações de 2%, 5%, 20% e 100% de biodiesel, respectivamente.

A principal ação legal do programa nacional de produção e uso do biodiesel, foi a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética, pela Lei 11097 de 13 de janeiro de 2005. Esta lei incentiva a adição de biodiesel ao diesel convencional. O biodiesel é perfeitamente miscível, e semelhante, do ponto de vista físico-químico, ao óleo diesel mineral, podendo ser usado em qualquer motor a diesel sem haver nenhum desgaste motivado pelo mesmo.

O Brasil possui em sua geografia grandes vantagens agronômicas por se situar em uma região tropical com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais, associado à disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, tornando-se o país com maior potencial para energias renováveis. Porém, o Brasil explora menos de um terço de sua área agricultável, o que constitui a maior área para expansão agrícola do mundo.

2.3 Rotas de Produção de Biodiesel

2.3.1 Pirólise

O processo de pirólise ou craqueamento de óleos e gorduras, ilustrado de forma genérica na reação da Figura 1, ocorre em temperaturas acima de 350 °C, na presença ou ausência de catalisador (SUAREZ *et al.*, 2007). Nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. É interessante salientar que o tamanho e grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos dependem do esqueleto de carbono dos triglicerídeos e de reações consecutivas dos produtos formados. Na Figura 1, a etapa (i) descreve o triglicerídeo sendo decomposto, levando à formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos, respectivamente. As etapas (ii) e (iii) descrevem no mesmo processo a decomposição térmica dos ácidos carboxílicos por descarbonilação e descarboxilação, respectivamente.

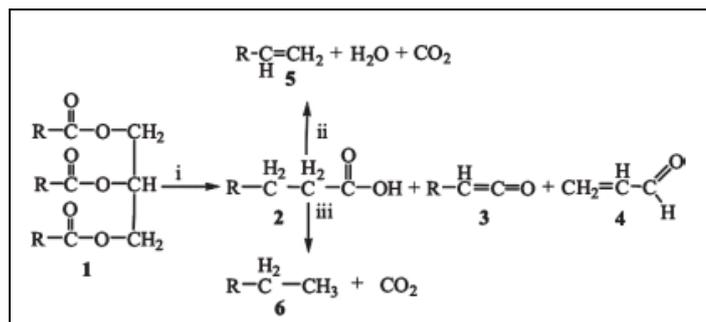


Figura 1. Esquema representativo da reação de pirólise de óleos vegetais (SUAREZ *et al.*, 2007).

Apesar da simplicidade do uso apenas de altas temperaturas para realizar o craqueamento, a grande desvantagem é a obtenção de compostos oxigenados no produto final, que o tornam levemente ácido, além de representar uma baixa seletividade para biodiesel (SUAREZ *et al.*, 2007).

2.3.2 Hidroesterificação

A reação de esterificação consiste na obtenção de ésteres a partir da reação reversível de um ácido carboxílico (ácido graxo) com um álcool (geralmente metanol ou etanol), com formação de água como subproduto conforme pode ser visualizado na Figura 2. A esterificação difere da transesterificação por partir de ácidos graxos livres, ao invés de triglicerídeos, além de produzir água como subproduto, ao invés do glicerol, e mostra-se promissora pela possibilidade de uso de resíduos graxos de alta acidez.

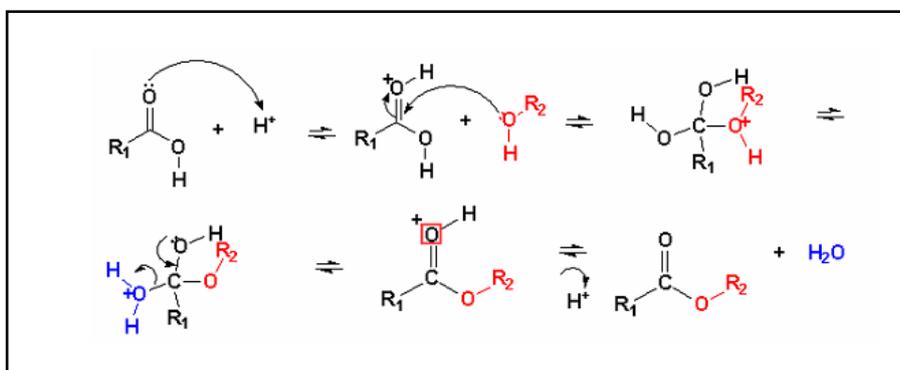


Figura 2. Etapas da Esterificação (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Na reação de esterificação, o ácido carboxílico é protonado por um ácido de Brønsted, facilitando o ataque nucleofílico do álcool na carbonila, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água e formando uma molécula de éster.

2.3.2 Transesterificação

Transesterificação ou alcoólise é a reação de uma gordura ou de um óleo com um álcool, dando origem à uma mistura de ésteres (biodiesel) e glicerol. Um catalisador é geralmente usado para melhorar a taxa da reação e, portanto, o rendimento, sendo os catalisadores homogêneos básicos, tais como hidróxido e metóxido de sódio, os mais utilizados (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; KATADA *et al.*, 2009; HSIEH *et al.*, 2010). Entre os álcoois que podem ser usados no processo de transesterificação, encontram-se metanol, etanol, n-propanol ou n-butanol. O metanol e o etanol são usados mais freqüentemente, principalmente o metanol, devido as suas vantagens físicas e químicas (álcool de cadeia polar e curta), disponibilidade e custo de produção. Na prática, a razão entre álcool e triglicerídeo necessita ser mais elevada que a estequiométrica (3:1) a fim de deslocar o equilíbrio químico para o lado dos produtos, por se tratar de uma reação reversível, aumentando o rendimento dos ésteres formados (MA e HANNA, 1999).

As etapas de formação do éster podem ser demonstradas na Figura 3. Esse processo ocorre numa seqüência de reações reversíveis consecutivas, com a formação de diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos. Outros aspectos também podem influenciar de maneira relevante este processo, como por exemplo, o tempo de reação, o tipo de catalisador, a razão molar álcool/óleo, a temperatura reacional, a pureza dos reagentes e a quantidade de ácidos graxos livres presentes nas matérias-primas (GERPEN, 2005).

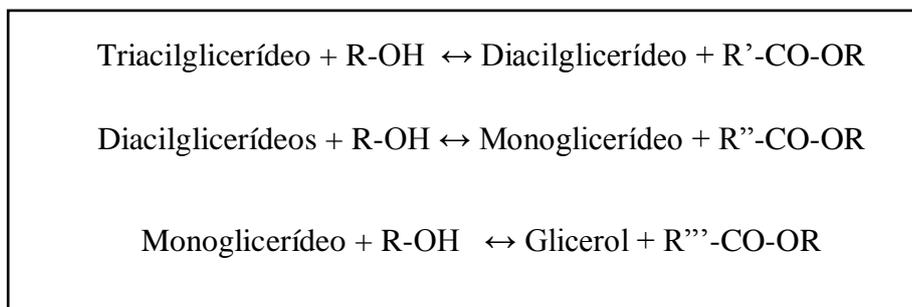


Figura 3. Etapas da reação de transesterificação.

No processo de transesterificação, teremos, ao final da reação, uma mistura de ésteres, glicerol, álcool, triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e catalisador. O co-produto, glicerol, deve ser extraído, para a utilização do éster, co-produto este com valor financeiro significativo, devido ao uso em larga escala na indústria farmacêutica e de cosméticos. A Figura 4 mostra a reação de transesterificação:

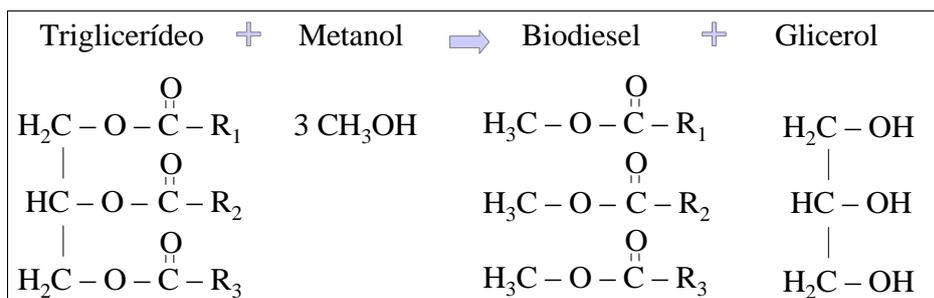


Figura 4. Esquema global da reação de transesterificação de triglicerídeos com metanol.

A aplicação dos processos de transesterificação não está restrita somente a processos laboratoriais, sendo majoritariamente a reação mais utilizada no mundo para produção de biodiesel em escala industrial. O processo de transesterificação pode ser tratado em meio supercrítico, onde o princípio do mesmo consiste no efeito da relação entre a pressão e a temperatura sobre as propriedades termofísicas do solvente, no caso, o álcool, tais como a constante dielétrica, a viscosidade, a densidade específica e a polaridade (KUSDIANA e SAKA, 2004a). Na reação de transesterificação do óleo vegetal empregando metanol no estado supercrítico, além do álcool atuar como um reagente, ele atua também como um catalisador ácido (KUSDIANA e SAKA, 2001a,b).

2.4 Transesterificação Supercrítica

O tratamento com fluido supercrítico consiste no princípio do efeito da relação entre a pressão e a temperatura sobre as propriedades termofísicas do solvente, no presente trabalho o metanol, tais como a constante dielétrica, a viscosidade, a densidade específica e a polaridade (KUSDIANA e SAKA, 2004b). Como consequência, a reação de transesterificação do óleo vegetal empregando metanol no estado supercrítico, além do metanol atuar como um reagente, ele atua também como um catalisador ácido (KUSDIANA e SAKA, 2001a,b).

Vale ressaltar também que a constante dielétrica altera drasticamente, chegando a um valor muito próximo a do óleo vegetal, permitindo assim ocorrência de uma mistura homogênea metanol/óleo vegetal em condições supercríticas (KUSDIANA e SAKA, 2004a,b; DEMIRBAS, 2005; CAO *et al.*, 2005). A comparação entre algumas propriedades físico-químicas do metanol em condições normais e em condições supercríticas é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas do metanol em condições normais e em condições supercríticas (adaptado de KUSDIANA e SAKA (2004)b; DEMIRBAS (2002); CAO *et al.* (2005))

<i>Propriedades</i>	<i>Condições normais (25°C, pressão atmosférica)</i>	<i>Condições supercríticas (250°C, 20MPa)</i>
<i>Densidade, kg/L</i>	0,7915	0,2720
<i>Viscosidade, Pa s</i>	5,4 x 10 ⁻⁴	0,58 x 10 ⁻⁴
<i>Número ligações de hidrogênio</i>	1,93	<0,7

CAO *et al.* (2005) reporta que o metanol líquido, por ser um solvente polar, possui uma solubilidade maior sob condições supercríticas, podendo solubilizar mais facilmente um óleo vegetal se for empregada temperatura e pressão apropriadas. Os óleos vegetais em metanol podem aumentar a solubilidade numa taxa de 2-3% a cada 10°C aumentados até a temperatura da reação, resultando consideravelmente em tempos menores de reação

Nas reações de transesterificação com metanol supercrítico é empregada uma alta razão molar de metanol para óleo vegetal, normalmente em torno de 42:1, que segundo HE *et al.* (2007), esta elevada concentração de metanol em relação ao óleo vegetal faz com que o equilíbrio da reação se desloque para o sentido dos produtos (biodiesel), aumentando a conversão da reação. Vale ressaltar também que esta condição possibilita dissolver completamente o óleo no álcool, possibilitando a formação de uma mistura homogênea, elevando o rendimento em um curto espaço de tempo. Todavia, após o processo de dissolução completa do óleo vegetal no metanol, ocorre um aumento desta razão molar álcool:óleo, que não contribuirá mais para o aumento do rendimento, fazendo com que a reação seja contida pelo seu equilíbrio reacional (HE *et al.*, 2007). Segundo GERPEN *et al.* (2005) nestas condições supercríticas, pode-se completar a reação em aproximadamente 4 minutos, pois

normalmente, a reação é extinta rapidamente, por resfriamento, de forma que os produtos não se decomponham, já que a reação é reversível.

Além do que já foi citado, outra vantagem é a possibilidade de utilizar uma grande variedade de reagentes na transesterificação supercrítica, devido a não apresentar sensibilidade à acidez, muito menos ao índice de água dos insumos. Segundo HE *et al.* (2007) a utilização do óleo residual de fritura pode facilmente ser convertido em biodiesel pela reação de transesterificação em metanol supercrítico sem que a reação seja prejudicada por estes contaminantes, tendo em vista que o mesmo possui uma composição complexa e elevado índice de acidez e de água.

KUSDIANA E SAKA (2001b) realizaram o estudo cinético da reação de transesterificação não-catalítica de óleos vegetais em metanol supercrítico sob diferentes condições de tempo e temperatura, bem como diferentes razões molares metanol:óleo. As observações mais importantes deste estudo são relatadas a seguir:

- a. Na transesterificação em metanol supercrítico à 350°C, empregando uma relação molar metanol:óleo de 42:1, foi obtida uma conversão quase completa em 30min, com um rendimento de 95% de ésteres metílicos. Porém, quando foram empregadas relações molares mais baixas, foi obtido um baixo rendimento de ésteres metílicos. Com base nisso, conclui-se que as relações molar álcool/óleo mais altas favorecem o curso da reação, devido, provavelmente, ao aumento da superfície de contato entre o metanol e os triglicerídeos;
- b. A reação de transesterificação com metanol no estado subcrítico (200 e 230°C), empregando uma alta relação molar álcool:óleo (42:1), não trouxe bons resultados, obtendo conversões de no máximo 70%, à temperatura entre 200 e 230°C, durante 1 hora de reação;
- c. A 300°C ocorreu uma mudança considerável na taxa de conversão da reação de transesterificação, produzindo aproximadamente 80% de ésteres metílicos em apenas 240 segundos;
- d. A partir de 400°C a reação de transesterificação completou-se em 120 segundos e quase todo o óleo residual foi convertido a ésteres. Todavia, foi observado o aparecimento de novos compostos, indicando decomposição térmica dos ésteres produzidos (SAKA *et al.*, 2001).

MADRAS *et al.* (2004) e DEMIRBAS (2002) constataram que na transesterificação empregando metanol supercrítico ocorre um aumento significativo no rendimento com o aumento da temperatura. De acordo com MADRAS *et al.* (2004), isso ocorre devido a elevação da temperatura de 200 a 400°C, à 20MPa e relação molar álcool:óleo de 40:1 aumentando a taxa de conversão de óleo de girassol em biodiesel de 78 para 96%. Já DEMIRBAS (2002) alcançou uma taxa de conversão de biodiesel de quase 100%, à 250°C, sob 100MPa, em apenas 300 segundos.

WARABI *et al.* (2004) utilizaram vários tipos de álcoois, com temperatura de 300°C, empregando uma razão molar álcool:óleo de 42:1, com diferentes pressões críticas, fator que depende diretamente do tipo de álcool utilizado. Observou-se que maiores tempos de reação favorecem a conversão de biodiesel, o que leva a dizer que, num mesmo tempo de reação os alcoóis com cadeias alquílicas menores apresentaram uma melhor conversão, de quase 100%, em 15 minutos.

2.5 Transesterificação catalítica

2.5.1 Catalisadores enzimáticos

Nos processos enzimáticos, são utilizadas as lipases (glicerol éster hidrolases), que são enzimas cuja função é catalisar a hidrólise de gorduras e óleos vegetais, com a subsequente liberação de ácidos graxos livres, monoglicerídeos, diglicerídeos e glicerol livre. Estas enzimas também podem atuar como catalisadores de acidólise, aminólise, alcoólise(transesterificação), esterificação e interesterificação (SHARMA *et al.*, 2001;CHEN *et al.*, 2001; CHANG *et al.*, 2005).

Por se tratar de biocatalisadores, apresentam algumas vantagens em relação aos catalisadores clássicos, tais como especificidade, regioseletividade e a enantioseletividade, que permite a catálise das reações com um número reduzido de subprodutos, necessitando de condições brandas de temperatura e pressão (FACIOLI e GONÇALVES, 1998, ROSA *et al.*, 2010). A maior desvantagem está no custo, que é relativamente caro, assim como a disponibilidade no mercado.

2.5.2 Catalisadores homogêneos

A transesterificação é a rota tecnológica mais utilizada para produção do biodiesel. O emprego de catalisadores homogêneos, tais como hidróxidos e metóxidos de sódio e potássio, é restrito para matéria-prima de baixa acidez, para evitar o consumo improdutivo do álcool e formação de sabão. (SCHUCHARD *et al.*, 1998).

SCHUCHARD *et al.* (1998) descreve que na transesterificação dos óleos vegetais catalisado ocorre primeiramente a reação básica com o álcool, produzindo um alcóxido e protonando o catalisador. O ataque nucleofílico do alcóxido no grupo da carbonila do triglicerídeo gera um intermediário tetraédrico, a partir do qual o alquiléster e o ânion correspondente do diglicerídeo são formados. Por fim o catalisador é desprotonado, regenerando-se, podendo agora reagir com uma segunda molécula do álcool, começando outro ciclo catalítico. Os diglicerídeos e os monoglicerídeos são convertidos pela mesma maneira, em uma mistura de alquilésteres e glicerol.

A transesterificação pela rota etílica e metílica usando hidróxido de sódio e potássio e seus respectivos alcóxidos como catalisadores básicos, em reator contínuo, foi estudada por OLIVEIRA *et al.* (2006). A razão molar álcool:óleo de mamona:catalisador utilizada foi de 960:10:2. Estas reações foram realizadas na temperatura de 80°C com etanol e 60°C com metanol, sob refluxo e agitação constantes. A Figura 5 mostra os resultados obtidos, onde é possível observar conversões máximas de 90% para metanol (A) e 80% para etanol (B).

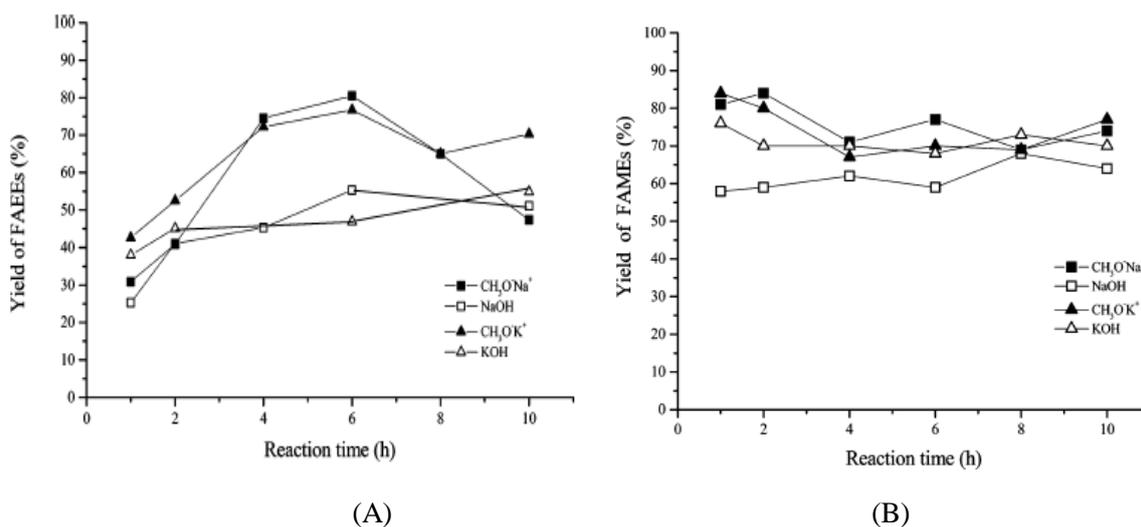


Figura 5. Curvas cinéticas obtidas na reação de transesterificação do óleo de mamona com o (A) metanol e (B) etanol (OLIVEIRA *et al.*, 2006).

O processo de transesterificação catalisada por ácidos de Brønsted utiliza preferencialmente os ácidos sulfônico e sulfúrico. Estes catalisadores necessitam de tempos

de residência muito altos, todavia possibilitam altas taxas de conversão. O processo de transesterificação com catálise ácida é similar à esterificação, com a diferença que o reagente é um triglicerídeo, ao invés do ácido graxo. A protonação do grupo da carbonila do éster conduz ao carbocátion que, após um ataque nucleofílico do álcool, produz o intermediário tetraédrico, que elimina o glicerol para formar um novo éster, e para regenerar o catalisador H^+ .

A Figura 6 mostra as conversões obtidas com etanol (A) e metanol (B) por OLIVEIRA (2006) em processo contínuo utilizando catalisadores ácidos. Foram obtidas conversões máximas para os ésteres etílicos e metílicos de 75% (etanólise a $60^{\circ}C$) e 85% (metanólise a $60^{\circ}C$), respectivamente, em 8 horas de reação. Após esse período, a reação claramente atinge a reversibilidade. Comparando os resultados de catálise básica e ácida obtidos por OLIVEIRA (2006), nota-se conversões superiores com o uso de catalisadores básicos. Existem outros estudos da literatura que mostram que os catalisadores alcalinos são os mais efetivos na reação de transesterificação comparado ao catalisador ácido. Os alcóxidos de sódio são um dos catalisadores mais eficientes usados para esta finalidade, embora o KOH e o NaOH também possam ser usados. Outra vantagem dos catalisadores básicos para uso industrial é o fato de eles serem menos corrosivos que os catalisadores ácidos.

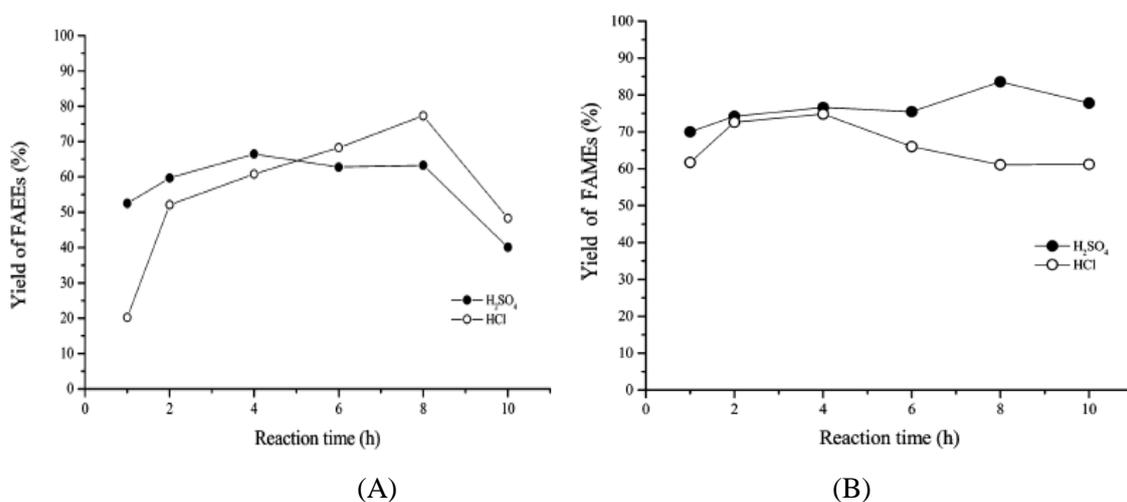


Figura 6. Processo de transesterificação com catálise ácida para etanol(A) e metanol(B) (OLIVEIRA *et al.*, 2006).

2.5.3 Catalisadores heterogêneos

Os catalisadores heterogêneos, apesar de apresentarem baixas atividades quando comparados com os catalisadores tradicionais, vêm sendo largamente estudados na reação de transesterificação de triglicerídeos (KIM *et al.*, 2004; SUAREZ *et al.*, 2007), principalmente

em virtude da facilidade de separação do catalisador do meio reacional e da possibilidade de reutilização, o que resulta em benefícios técnicos, econômicos e ambientais. Por outro lado, os sistemas de catálise heterogênea podem apresentar problemas de transferência de massa, sobretudo em reações envolvendo moléculas de alta massa molar.

BOURNAY *et al.* (2005) descreveram um processo contínuo de transesterificação por catálise heterogênea utilizando óxidos mistos de zinco e alumínio, onde a reação ocorre a temperaturas e pressões mais altas do que na catálise homogênea, além do excesso de metanol. Este excesso é removido por vaporização. A conversão desejada é obtida com dois estágios sucessivos de reação e separação do glicerol.

Catalisadores mesoporosos, com propriedades ácidas ou básicas, vêm sendo largamente estudados e empregados com sucesso em reações envolvendo moléculas de alto peso molecular. Esses catalisadores heterogêneos apresentam-se como potenciais candidatos a esse tipo de processo (CORMA *et al.*, 1995, LAUDANI *et al.*, 2006).

2.6 Hidrotalcitas

As argilas utilizadas como catalisadores podem ser divididas em dois grupos: as catiônicas e as aniônicas.

As argilas aniônicas estão associadas a formações metamórficas e apesar de não serem tão abundantes na natureza. Quanto as argilas catiônicas, podem ser sintetizadas em laboratório. O termo “argilas aniônicas” é usado para designar Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), sintéticos ou naturais, contendo no domínio interlamelar espécies aniônicas. A síntese de hidróxidos duplos lamelares iniciou-se em 1942 com Feitknecht, que sintetizou uma grande quantidade destes compostos (CAVANI *et al.*, 1991).

A hidrotalcita (HT) pertence a uma ampla classe de argilas aniônicas que ocorrem naturalmente e tem sido usada como referência para muitos compostos isomorfos e politipos. Foi descoberta em 1842 na Suécia. Sua fórmula exata, $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, foi proposta inicialmente por E. Manasse (CAVANI *et al.*, 1991).

Os compostos tipo-hidrotalcita (HTLC's) são formados a partir da substituição parcial ou total dos cátions Mg^{2+} ou Al^{3+} por cátions divalentes (Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} e Cu^{2+}) ou trivalentes (Ga^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} e Cr^{3+}). É importante ressaltar que os raios iônicos dos cátions di ou trivalentes devem ser similares aos do Mg^{2+} para que a estrutura coordenada octaetricamente da hidrotalcita seja alcançada.

A hidrotalcita consiste em camadas positivamente carregadas de óxido de metal (ou hidróxido de metal) com intercamadas de ânions, como o carbonato. A troca dos cátions de metal, como também a intercalação das camadas aniônicas, podem conduzir a uma gama extensiva de propriedades catalíticas e adsorptivas, com particular estabilidade a gases úmidos e condições de altas temperaturas (SHEN *et al.*, 1994).

Esses materiais têm sido utilizados como catalisadores e precursores de suportes catalíticos. Também apresentam outras aplicações como trocadores de íons, filtros, agentes descolorizantes, adsorventes industriais, estabilizadores poliméricos, aparelhos óticos e precursores cerâmicos (SHEN *et al.*, 1994; OOKUBO *et al.*, 1994).

Em relação à produção de biodiesel, CANTRELL *et al.* (2005) testaram catalisadores heterogêneos do tipo hidrotalcitas, com diferentes razões molares Al/(Mg+Al). A reação foi conduzida a 60°C usando 0,05g de hidrotalcita calcinada a 450°C, com 0,01 mol de gliceril tributirato e 0,3036 mol de metanol em 3 horas de reação, tendo conversão entre 42,4 a 74,8%.Esses resultados foram obtidos nas mesmas condições reacionais, mudando apenas a razão Mg\Al.

2.6.1 Aspectos Estruturais

Os compostos sintéticos do tipo hidrotalcita são semelhantes na estrutura ao mineral hidrotalcita, que por sua vez tem camadas com estruturas do tipo da brucita $Mg(OH)_2$. A Figura 7 mostra um esquema deste material.

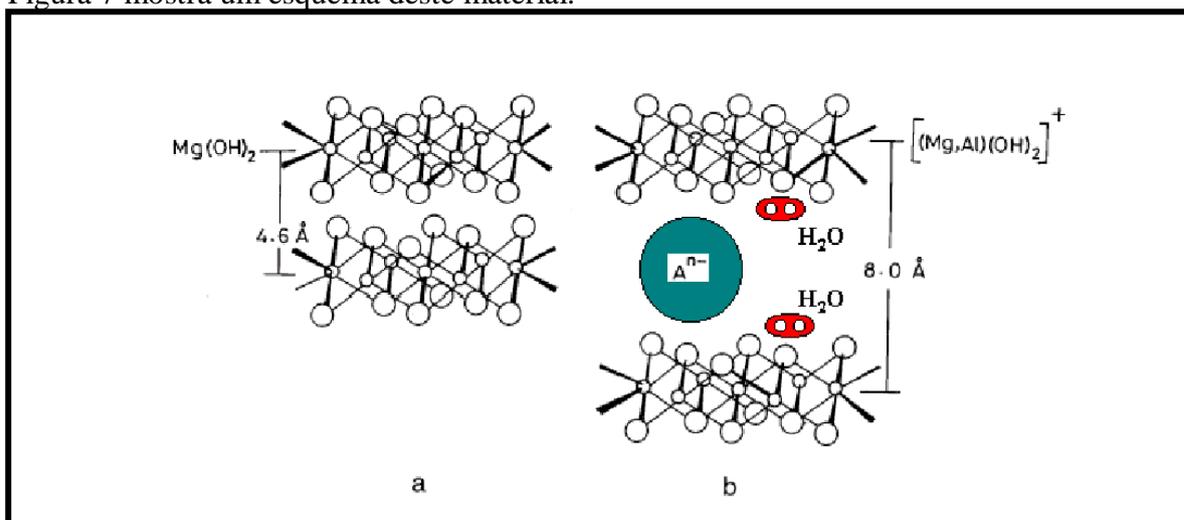
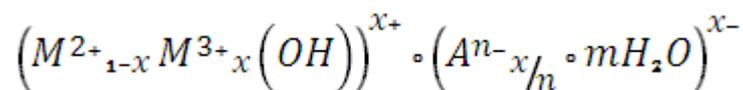


Figura 7: Estruturas de (a) brucita, (b) material do tipo hidrotalcita (KAMATH *et al.*, 1997).

As lamelas da brucita são neutras, com cátions magnésio localizados no centro dos octaedros, que possuem em seus vértices ânions hidroxila. Os diferentes octaedros compartilham lados para formar uma camada plana e infinita. As camadas são empilhadas umas sobre as outras, formando multicamadas que são mantidas unidas através de interações do tipo pontes de hidrogênio. Com a substituição parcial e isomórfica dos cátions divalentes por trivalentes, como por exemplo, o Al^{3+} , obtém-se então lamelas positivamente carregadas, mas com estruturas idênticas às da brucita. Estas lamelas, para serem estabilizadas, necessitam da presença de ânions de compensação interlamelares para manter a eletroneutralidade. Nesse caso, além das pontes de hidrogênio, existem principalmente atrações eletrostáticas entre as lamelas e os ânions de compensação interlamelares (CAVANI *et al.*, 1991).

As hidrotalcitas são geralmente representadas pela fórmula geral:



Onde:

- ✓ $M^{2+} = Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}$;
- ✓ $M^{3+} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$;
- ✓ $A^{n-} = CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, OH^-$;
- ✓ $x =$ geralmente entre 0,20 e 0,33, mas não existe limitação.

O modelo geral da estrutura cristalina das moléculas nas hidrotalcitas é exemplificado na Figura 8.

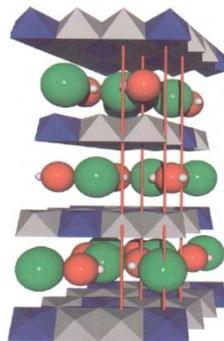


Figura 8: Arranjo das intercamadas lamelares das hidrotalcitas.

Na figura acima, o octaedro azul contém o cátion alumínio e o octaedro cinza contém o cátion magnésio. O mesmo posicionamento dos cátions da primeira lamela só se repete na quarta lamela. As moléculas de H₂O (esferas vermelhas e brancas) e o ânion de compensação Cl⁻ (esferas verdes) ocupam a região interlamelar, (CAVANI *et al.*, 1991, RENNEMAN 1997).

2.6.2 Métodos de síntese de hidrotalcitas

A obtenção da hidrotalcita pode ser influenciada por vários fatores, tais como pH, método de precipitação, concentração de reagentes, temperatura de envelhecimento e secagem, as quais podem influenciar diretamente na sua porosidade e conseqüentemente nas suas aplicações (OBALOVÁ *et al.*, 2006).

Muitos métodos utilizados para o preparo de hidrotalcitas são conhecidos na literatura. O mais comum deles consiste da mistura de uma solução contendo sais metálicos com uma solução básica, resultando numa rápida precipitação de hidrotalcita. As duas soluções aquosas podem ainda ser adicionadas lentamente em um terceiro recipiente, onde a solução precipitada mantém-se a um pH constante; ou a solução de sais metálicos pode ser adicionada a uma solução básica variando o pH. No último caso, deixa-se o precipitado cristalizar no líquido após a etapa de mistura ter sido completada (OLSBYE *et al.*, 2002).

KELKAR *et al.* (1996) descreveram um segundo método, em que uma boemita cristalina é dispersa em água, seguida pela adição de um ácido orgânico tal como ácido acético. Óxido de magnésio é então adicionado, e o gel permanece reagindo por algumas horas, rendendo, dessa forma, um produto com estrutura de hidrotalcita.

DIBLITZ *et al.* (1996) descreveram um terceiro método, em que alumínio e magnésio metálicos são reagidos com 1-hexanol, e então hidrolisados por uma solução aquosa básica ou neutra, resultando em um produto tipo gel com uma estrutura de hidrotalcita. Esse método também é conhecido como rota alcóoxida.

No entanto, o método mais utilizado para síntese de materiais tipo hidrotalcita é o de co-precipitação. As condições mais utilizadas são: pH na faixa de 7 a 10, temperatura de 60°C a 80°C e concentrações baixas de reagentes. A lavagem é realizada com água quente e a secagem, a temperaturas menores que 120°C (MIYATA, 1975).

As hidrotalcitas têm sido usadas, principalmente, na sua forma calcinada. Desta calcinação resulta uma mistura de óxidos mistos, que após sofrer uma redução parcial ou

total, são obtidas fases metálicas cataliticamente ativas em diversas reações. (CREPALDI e VALIM, 1998).

SCHULZE *et al.* (2001) sugeriram baixas taxas de aquecimento combinado com remoção dos gases formados durante a calcinação, usando fluxo de ar para a preparação de catalisadores a partir de compostos tipo-hidrotalcita com alta área superficial.

A temperatura de calcinação influencia as propriedades dos compostos hidrotalcita do $MgAlCO_3$ -HT, tais como área superficial, volume de poros, estruturas cristalinas e presença de espécies redutíveis (REICHLE, 1986).

MIYATA *et al.* (1971) estabeleceram a distribuição da força básica nos óxidos mistos de Mg e Al, resultantes da decomposição térmica de $MgAlCO_3$ -HT, usando a técnica da titulação com indicadores de Hammett. Os mesmos mostraram que o número máximo de sítios básicos foi alcançado quando se calcinou a 500°C .

2.6.2 Caracterização das hidrotalcitas

Análise termogravimétrica (ATG)

A estabilidade térmica dos compostos tipo-hidrotalcita é determinada através de análise termogravimétrica (ATG). Neste tipo de análise, o comportamento quanto ao tratamento térmico dos compostos tipo hidrotalcita, geralmente é caracterizado por duas transições endotérmicas (CAVANI *et al.*, 1991):

- Perda de água interlamelar, em baixa temperatura, sem a perda da estrutura lamelar; esta etapa é reversível;
- Perda dos grupos hidroxilas das camadas tipo brucita e a decomposição de alguns ânions, em temperaturas mais altas.

Estas duas transições dependem da relação M^{2+}/M^{3+} , do tipo de ânion, da temperatura dos tratamentos como hidratação e secagem.

Observa-se, tanto para o mineral natural quanto para materiais sintéticos, que existem faixas de temperatura onde certas espécies são decompostas. Estas faixas variam pouco de um material para outro. Em atmosfera inerte, tem-se a perda de água de hidratação em uma faixa que vai da temperatura ambiente até cerca de 200°C . De 200°C até cerca de 450°C observa-se a decomposição de parte das hidroxilas e do carbonato intercalado, formando um oxihidróxido duplo. De 450°C até cerca de 600°C observa-se a decomposição do restante das

hidroxilas formando um óxido duplo de magnésio e alumínio, com colapso da estrutura lamelar (CREPALDI e VALIM, 1998).

Difração de raios-x (DRX)

A técnica de difração de raios X permite a identificação da estrutura cristalina, indicando como estão distribuídos os átomos numa determinada estrutura e fornecendo o tamanho médio dos cristalitos, ou ainda determinar a quantidade aproximada de certa fase em uma amostra. O teor mínimo para a detecção é de aproximadamente 5% para compostos e 1% para elementos.

A determinação dos parâmetros de célula unitária permite analisar a rede cristalina dos compostos tipo hidrotalcita. O parâmetro a é sensível ao tamanho dos cátions, por isso este parâmetro nos permite acompanhar os processos de substituição parcial de cátions nos compostos sintetizados. E o parâmetro c está relacionado ao espaçamento basal interlamelar das camadas subjacentes, responsável pela configuração romboédrica (HAN *et al*, 1998).

Análises de temperatura programada

A técnica de redução à temperatura programada permite investigar, através do perfil de redução, o grau de oxidação dos elementos redutíveis, bem como identificar as espécies óxidos-precusores formadas na calcinação dos catalisadores (SILVA, 2008).

Segundo Zhang *et al.* (1988), a basicidade de catalisadores sólidos é freqüentemente determinada utilizando o CO₂ como molécula sonda, com o objetivo de medir a força e quantificar os sítios básicos presentes no material, por meio do acompanhamento da adsorção e dessorção à temperatura programada. A análise dos resultados ocorre de acordo com a temperatura de decomposição das espécies “carbonato” formado pela adsorção de CO₂, possibilitando a determinação da força e quantidade de sítios. De acordo com Turek e Wachs (1992), quando a adsorção de CO₂ ocorre na presença de grupos hidroxila, ocorre a formação de espécies bicarbonatos HO-CO₂. Quando a adsorção ocorre sobre íons oxigênio básicos, pode ocorrer a formação de diferentes tipos de espécies carbonatadas, dependendo do tipo de participação dos íons metálicos na adsorção.

Fluorescência Raio-X

Consiste em um método semi-quantitativo que se baseia na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra. Os raios X emitidos excitam os elementos constituintes, em contrapartida eles emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra.

Ao excitar um elemento de uma amostra, tende a ejetar elétrons do interior dos níveis dos átomos, conseqüentemente os elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Nestas transições eletrônica, constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X, de energia característica e bem definida para cada elemento.

Adsorção de nitrogênio

A caracterização textural consiste na determinação dos seguintes parâmetros: área específica (S), volume específico de poros (V_p), porosidade e distribuição de tamanhos de poros. Estes são geralmente classificados em três grupos, de acordo com a sua largura: macroporos ($> 50\text{nm}$), mesoporos (2-50 nm) e microporos ($< 2\text{ nm}$).

Os compostos tipo-hidrotalcita apresentam isotermas do tipo IV, características de materiais mesoporosos. Nestes materiais observa-se o fenômeno de condensação capilar, associado ao fenômeno de histerese. Verifica-se, então, que a curva de adsorção não coincide com a curva de desorção, isto é, não há reversibilidade.

Na literatura, os valores normalmente encontrados da área superficial específica ficam na faixa de 50 a 80m²/g. RODRIGUES *et al.*, (2004) prepararam diversos compostos tipo-hidrotalcita contendo metais divalentes como o Cu, o Co e o Ni (razão molar Mg/M²⁺ = 5) com áreas superficiais variando de 70 a 105 m²/g.

Diversos fatores, como a temperatura e o tempo do tratamento hidrotérmico, a velocidade de adição das soluções na preparação dos compostos e a concentração destas soluções, afetam a coagulação, a forma e a porosidade das partículas formadas, e assim têm influência sobre a área superficial do composto final.

Após a calcinação, quando são obtidos os óxidos mistos, observa-se um grande aumento na área superficial e no volume de poros dos compostos NiMgAl-HT, com razão molar Mg/Ni igual a 5, 15, 25, 50 e 100, (RODRIGUES *et al.*, 2003) devido, principalmente, à formação de mesoporos na faixa de 2 a 50 nm de diâmetro. REICHLE *et al.*, (1986)

estudaram a porosidade da MgAlCO_3 -hidrotalcita antes e depois da calcinação a 450°C . Com o aquecimento observou-se a formação de poros com diâmetro entre 20 e 40 \AA , responsável pelo aumento a área superficial do material.

A influência da temperatura de calcinação na área superficial também vem sendo estudada na literatura. ALZAMORA *et al.*, (1981) observaram um decréscimo na área superficial dos compostos tipo NiAlCO_3 calcinado a altas temperaturas. Para os autores, essa diminuição está associada à formação da fase espinélio de NiAl_2O_4 , detectada nos difratogramas de raios X.

Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) consiste em um feixe de elétrons emitidos por um filamento, é acelerado por uma voltagem, comumente na faixa de 1-30kV, e direcionado a uma coluna óptica eletrônica, consistindo de duas ou três lentes magnéticas produzindo um feixe fino de elétrons e o dirigindo sobre a superfície da amostra. Dois pares de placas de deflexão, colocados antes das lentes finais, fazem com que o feixe de elétrons colimado rastreie toda a superfície da amostra. Este feixe produz na amostra vários fenômenos, dos quais a emissão de elétrons secundários é o mais comumente usado. O sinal de um detector de elétrons secundários modula a área formadora da imagem na tela de um tubo de raios catódicos, o qual é varrido em sincronização com o feixe de elétrons colimado. Cada ponto da área formadora da imagem sobre o tubo de raios catódicos corresponde a um ponto sobre a superfície da amostra, e o brilho da imagem em cada ponto varia de acordo com a intensidade de produção de elétrons secundários a partir do correspondente ponto sobre a superfície.

2.7 Considerações Gerais

Na revisão bibliográfica apresentada, relatou-se o estado da arte a respeito da produção de biodiesel de óleos vegetais pela utilização de diferentes rotas tecnológicas, dando ênfase ao processo chamado supercrítico. Abordou-se também o processo de produção de biodiesel catalítico, dando ênfase a hidrotalcita, que será o catalisador a ser usado neste trabalho.

As matérias-primas que se destacam para serem utilizadas para produção de biodiesel serão o óleo de soja e o etanol, uma vez que o Brasil está entre os maiores produtores mundiais

de etanol (ANP) e Sergipe possui algumas refinarias em pleno funcionamento. O óleo de soja representa 90% da produção brasileira de óleos vegetais (SILVA, 2008).

Diversas são as vantagens do uso de álcool em condições supercríticas na produção de biodiesel, em relação aos métodos não catalíticos, baixos tempos de residência e fácil separação dos produtos da reação. Diante deste fato, a inclusão dos métodos catalíticos em meio supercrítico, para a aplicação em modo contínuo, possivelmente proporcionará conversões maiores em relação ao modo batelada, cuja utilização é comumente usada.

Existem também algumas limitações, tais como a operação em elevadas condições de temperatura e pressão e a utilização de elevadas quantidades de álcool no meio reacional, o que ocasiona elevados custos energéticos ao processo e pode comprometer a qualidade dos ésteres de ácidos graxos gerados.

Sendo verificada a falta de trabalhos na literatura a respeito da produção catalítica de ésteres metílicos de ácidos graxos em modo contínuo, despertou-se um interesse e motivação para a realização do presente trabalho, justificando, desta forma, o direcionamento de esforços nesta linha.

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentadas as etapas relativas à síntese do catalisador (hidrotalcita) e a realização dos experimentos de síntese de biodiesel empregando metanol supercrítico em modo contínuo com catalisador heterogêneo. As técnicas analíticas empregadas para a caracterização das hidrotalcitas sintetizadas, bem como do biodiesel produzido, são brevemente descritas neste capítulo. Também neste capítulo é descrito detalhadamente o aparato e procedimento experimental utilizados neste trabalho para a síntese de biodiesel.

3.1 Síntese e caracterização do catalisador

3.1.1 Síntese

A hidrotalcita utilizada como catalisador heterogêneo foi sintetizada com duas diferentes razões molares entre alumínio e magnésio, $Al / (Al+Mg) \leftrightarrow 0,20$ e $0,33$. Estas duas razões molares foram selecionadas por estarem dentro da faixa de valores comumente empregados na literatura quando da utilização de hidrotalcitas para reações de esterificação e transesterificação (DI SERIO *et al.*, 2006; BARAKOS *et al.*, 2008; CHUAYPLOD e TRAKARNPRUK, 2009; GAO *et al.*, 2010).

Para o preparo dos catalisadores foi adotada a metodologia de co-precipitação baseada no trabalho de SILVA (2008). Foram preparados 250 ml de uma solução A contendo nitrato de magnésio e nitrato de alumínio e 250 ml de uma solução B contendo carbonato de sódio e hidróxido de sódio. Na síntese desses materiais, as composições das soluções foram modificadas de acordo com a razão desejada entre alumínio e magnésio. As quantidades de reagentes utilizadas para a síntese de cada catalisador são reportadas na Tabela 3.

Para a síntese dos catalisadores com as duas diferentes razões Al-Mg, foram consideradas as seguintes relações molares entre os íons:



$$\text{Onde } \text{X} = \text{Al} / \text{Al+Mg}$$

Tabela 3. Quantidade de reagentes utilizados para a síntese das hidrotalcitas.

Razão Al/ (Al+Mg)	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	NaOH	Na ₂ CO ₃
0,20	76,80g	28,12g	23,00g	26,50g
0,33	64,32g	46,40g	24,95g	26,50g

De posse das duas soluções (A e B), a solução A foi adicionada por gotejamento à solução B já contida em um reator de teflon, a uma vazão de 1 mL/min, através de uma bomba peristáltica, conforme pode ser visto na Figura 9. O sistema foi mantido sob agitação por 4 horas, com o auxílio de um agitador mecânico a temperatura ambiente. Em seguida a mistura reacional, com aspecto de gel, foi levada para a etapa de envelhecimento em estufa na temperatura de 60°C por um período de 18 horas. Após esse período o material foi filtrado a vácuo e lavado com água deionizada na temperatura entre 80-90°C até pH neutro, a fim de remover os resíduos de reagentes. Após, o material foi seco novamente em estufa a 100°C por cerca de 18 horas até peso constante. Após essa secagem a hidrotalcita foi macerada e antes de ser utilizada na reação de síntese de biodiesel foi calcinada a 200°C em uma mufla durante 12 horas, a fim de remover as moléculas de água interlamelares existentes na estrutura da hidrotalcita, com o objetivo de melhorar a atividade do catalisador.



Figura 9. Esquema de síntese da hidrotalcita por coprecipitação.

3.1.2 Caracterização

Composição Química

A composição química dos catalisadores foi determinada pela técnica de fluorescência de raios X num espectrômetro da marca Bruker AXS modelo S4 Explorer, dotado de tubo gerador de raios X de ródio. A contagem dos pulsos foi feita através de um detector proporcional de fluxo.

Análise textural

As propriedades texturais dos catalisadores (área específica e volume de poros) foram determinadas por fisissorção de N₂. A análise foi realizada em um equipamento Tristar modelo 2000 da Micromeritics. As amostras, após a pesagem, foram secas a 300°C durante 24 horas sob vácuo. Em seguida, as amostras foram novamente pesadas e a análise foi iniciada, obtendo-se isotermas de adsorção de N₂ na temperatura de -196°C, em diferentes pressões parciais de N₂. A partir destes resultados, foi possível determinar a área específica pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller) e o volume específico dos poros pelo método BJH (Barret-Joyner-Halenda).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da morfologia e tamanho das partículas das hidrotalcitas foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura marca SHIMADZU, modelo SS-550 Superscan. As amostras de hidrotalcita foram manualmente dispersas sobre fitas condutoras dupla-face dispostas em porta amostras de alumínio e recobertas por uma fina camada de ouro antes de serem analisadas.

Análise termogravimétrica

O objetivo dessa análise foi verificar o comportamento térmico das hidrotalcitas, ou seja, o perfil de sua perda de massa com o aumento da temperatura. As análises de

termogravimetria (ATG) dos catalisadores sintetizados foram conduzidas em uma termobalança (Perkin Elmer modelo Pyris 1 TGA). As amostras foram submetidas a aquecimento até 600°C a uma taxa de 10°C/ min sob atmosfera inerte com fluxos de 53 mL/min de N₂ e 8mL/min de O₂. Antes da análise do material em questão, o equipamento foi calibrado usando um sólido de referência (oxalato de cálcio), que possui um perfil bem definido. As amostras foram pesadas diretamente no prato termogravimétrico.

Difratometria de Raios X

Para a determinação das fases cristalinas presentes nos compostos foi utilizada a técnica de difração de raios-X (DRX) em um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex, com radiação de CuK α (30kV e 15mA), sendo o intervalo $2^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$ com passo de 0,05° e aquisição de 2 segundos por passo. Os parâmetros de célula (*a* e *c*) das hidrotalcitas com diferentes relações Al-Mg foram calculados através do software Unitcell.

A partir dos difratogramas de raios-X das amostras foram calculados os tamanhos de cristalito utilizando-se a Equação de Scherrer (Equação 3.1). A identificação da fase de hidrotalcita presente no material sintetizado foi realizada através da comparação dos resultados obtidos com a ficha do banco de dados JCPDS 14-191 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA) .

$$\langle L \rangle = \frac{\lambda}{\beta * \cos(\theta)} \quad (3.1)$$

Onde: $\langle L \rangle$ é o tamanho médio do cristalito,

λ é o comprimento de onda da fonte de raio X,

β é a largura do pico a meia altura, em radianos,

Θ é o ângulo formado entre o feixe de raio X e a normal ao plano de reflexão.

Dessorção a temperatura programada (TPD) de CO₂

Para se obter informações sobre a basicidade das amostras foi utilizada a técnica de TPD-CO₂. Entretanto, é largamente conhecido na literatura que hidrotalcitas se decompõem facilmente com a temperatura. Portanto, para cada amostra foi realizado um experimento de decomposição, que constituiu dos mesmos procedimentos descritos a seguir sem a etapa de

adsorção de CO₂. Assim, a quantificação do CO₂ foi realizada pela diferença entre o experimento de decomposição (branco) e o TPD-CO₂.

O TPD-CO₂ foi realizado utilizando espectrômetro de massas QMS-200 (BALZER). Primeiramente as amostras foram secas em hélio a 105°C (5°C/min) por 120 min. Em seguida as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e realizada a adsorção de CO₂ utilizando uma mistura 2,5% CO₂/hélio em fluxo de 40 mL/min. Em seguida foi realizada a purga com hélio. Por fim, as amostras foram aquecidas até 700°C (5°C/min) utilizando hélio como gás de arraste na vazão de 30 mL/min. Para a realização desta análise foram utilizadas 150 mg de amostra. As relações de sinais de massa (m/e) = 2, 12, 15, 16, 17, 18, 27, 28, 29, 32 e 44 foram monitoradas para a quantificação das espécies formadas.

3.2 Produção de biodiesel

3.2.1. Reagentes

Para as reações de transesterificação foram utilizados como reagentes o óleo de soja refinado adquirido em mercado local, álcool metílico e álcool etílico (Merck 99,9% de pureza). Todos estes reagentes foram utilizados como adquiridos, sem tratamento prévio. O óleo vegetal foi adquirido de um mesmo lote de fabricação em uma quantidade suficiente para conduzir todos os experimentos de síntese de biodiesel. Na Tabela 4 são apresentadas as propriedades termofísicas das substâncias a serem utilizadas no presente estudo.

Tabela 4: Propriedades termofísicas dos reagentes utilizados para a síntese de biodiesel com álcool supercrítico em meio contínuo empregando hidrotalcitas como catalisador.

Substância	Massa molar (g/gmol)	Temperatura crítica (°C)	Pressão crítica (bar)	Densidade a 20 °C (g/cm ³)
Etanol	^a 46,10	240,7	61,40	^c 0,790-0.793
Metanol	^b 32.04	^d 240,5	^d 79.89	^c 0,791-0.793
Óleo de soja	^b 871,91	^d 969,82	^d 3,31	^d 0,8825

^aSILVA (2008); ^b DEMIRBAS (2002); ^cSANTOS (2009); ^dNDIAYE (2004)

3.2.2 Aparato experimental para síntese de biodiesel

Os experimentos de síntese de biodiesel foram conduzidos em um aparato experimental baseado na técnica de produção de biodiesel em modo contínuo desenvolvido por Santos (2009). Algumas modificações foram realizadas com o objetivo de tornar o equipamento flexível, possibilitando assim a utilização de um leito catalítico para a condução dos experimentos de síntese de biodiesel. A Figura 10 apresenta um diagrama esquemático da unidade experimental utilizada no presente trabalho.

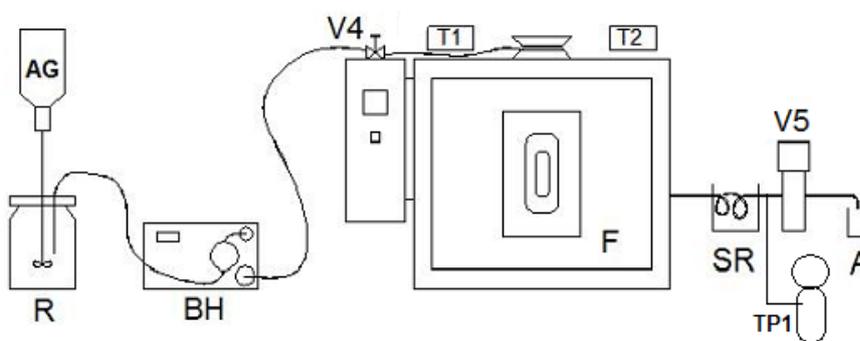


Figura 10: Unidade Experimental para síntese de biodiesel em modo contínuo (SANTOS, 2009).

A seguir são detalhadas as partes que compõem a unidade de síntese de biodiesel em modo contínuo:

- V4 – Válvula métrica tipo agulha (Marca HIP, Modelo 15-11AF1, pressão de operação de até 1034bar). Válvula utilizada para controlar a alimentação da mistura reacional para o reator.
- V5 – Back Pressure Regulator (BPR): Válvula reguladora de pressão (Marca SWAGelok, Modelo KHB1WOA4C6P60000, pressão de operação de até 400bar). Válvula utilizada para o controle da pressão e despressurização do sistema.
- F – Forno de aquecimento (Marca JUNG, Modelo 2310) potência de 3,6kW, com controlador e indicador de temperatura (Marca JUNG, Modelo N1100). Este forno é dotado de resistências internas responsáveis pelo aquecimento do interior do forno até a temperatura desejada para uma dada condição experimental. No interior do forno são inseridos os reatores com diferentes geometrias (tubos de 1/4 e 3/8 de polegadas de diâmetro externo e 0,505 e 0,822 cm de diâmetro interno, respectivamente,

construídos em aço inox 316 sem costura Marca SANDVIK). Termopares foram inseridos na entrada e na saída do reator para possibilitar a tomada da temperatura do meio reacional. A Figura 11 apresenta uma vista do interior do forno de aquecimento mostrando o posicionamento de reatores catalíticos e não-catalíticos com diferentes geometrias. Nesta figura também podem ser visualizadas as resistências responsáveis pelo aquecimento do forno, bem como a zona de pré-aquecimento composta por um tubo de aço inox de 1/16 polegadas de diâmetro externo e comprimento de 2 metros.



Figura 11: Vista interna do forno de aquecimento com diferentes geometrias de reatores: (A) reator não-catalítico em espiral com diâmetro externo de 1/4 de polegada e volume de 30 mL acoplado a um reator catalítico com volume de 3 mL. (B) reator catalítico com diâmetro externo de 3/8 de polegadas e volume de aproximadamente 15 mL

- BH - Bomba de deslocamento positivo digital Série III (Marca Acuflo). Este tipo de bomba opera com vazão constante (0,1 mL/min a 10 mL/min) e pressão de trabalho de 0 a 414 bar. A bomba é utilizada para deslocar a mistura reacional para a zona de reação.
- R – Recipiente para mistura reacional constituída de óleo de soja e álcool metílico ou etílico em proporções molares pré-determinadas.
- AG - Agitador mecânico (Marca FISATOM, Modelo 713D). Inserido no frasco contendo a mistura reacional, utilizado para homogeneizar e manter a mesma sob agitação constante durante a reação (350 RPM).

- SR - Sistema de resfriamento. Depois de decorrida a reação, a mistura reacional passa por um banho de resfriamento com água a temperatura ambiente, com o objetivo de paralisar a reação e diminuir a temperatura para posterior amostragem.
- TP1 – Transdutor de pressão. Utilizado para monitorar a pressão do sistema durante a realização dos experimentos de síntese de biodiesel.
- T1 e T2 - Indicadores de temperatura, (marca NOVUS, Modelo N1500) com termopares de isolamento mineral tipo K (Marca SALCAS) utilizados para monitorar a temperatura no interior do forno de aquecimento.
- A – Amostragem da mistura reacional após a passagem pela zona reacional de alta temperatura.

A Figura 12 apresenta uma vista geral da unidade experimental.

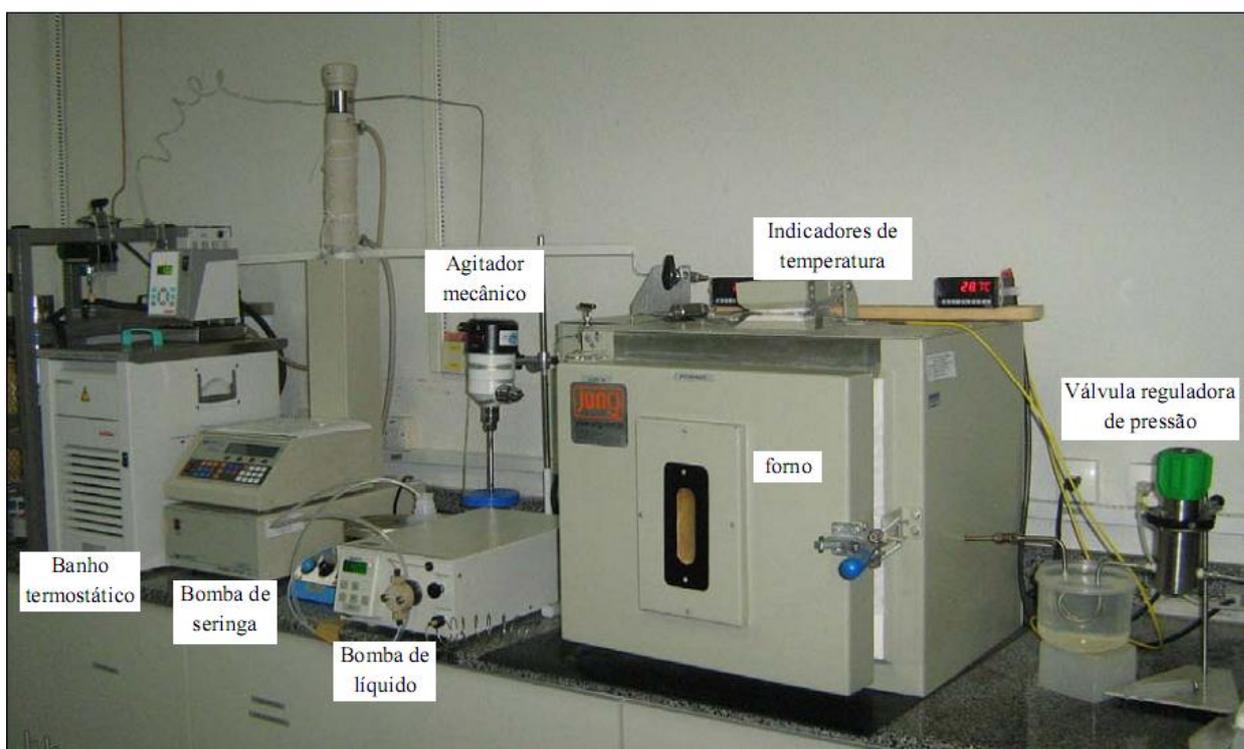


Figura 12: Vista geral da unidade de produção de biodiesel a alta temperatura em modo contínuo.

3.2.3 Procedimento Experimental

O procedimento experimental realizado foi baseado no procedimento descrito por Santos (2009), com algumas adaptações em relação à adição de catalisador nas reações.

Inicialmente uma determinada massa de catalisador, previamente pesada, foi colocada em uma estufa a 200 °C por 18 horas para a ativação do catalisador. Após a etapa de ativação, o reator era preenchido com catalisador e dois filtros de aço sinterizado com porosidade de 1 µm eram dispostos nas duas extremidades do reator para prender o catalisador e evitar arraste do mesmo para as linhas. Em seguida, o reator era então vedado e disposto no forno de aquecimento.

A etapa seguinte consistia do preparo da mistura reacional através da pesagem das massas de metanol e de óleo em uma balança com precisão de 0,0001g da marca Sartorius e modelo CP2245s, dependendo da razão molar óleo:etanol a ser utilizada em um determinado experimento. A mistura reacional era então mantida sob agitação através do agitador mecânico (AG) com velocidade rotacional de aproximadamente 350 rpm. O objetivo era promover o máximo possível de homogeneidade na mistura que seria bombeada para o leito catalítico, uma vez que a mistura metanol e óleo são praticamente imiscíveis à temperatura ambiente.

A seguir, o sistema de aquecimento do forno era ligado, a temperatura desejada em um determinado experimento era ajustada no controlador do forno de aquecimento e a temperatura era então elevada até a temperatura do experimento. O aumento da temperatura era monitorado por dois termopares inseridos na entrada e na saída do leito catalítico e conectados a dois indicadores de temperatura (T1 e T2).

Durante a etapa de aquecimento, álcool puro era bombeado primeiramente, devido à sua menor viscosidade comparada à viscosidade da mistura óleo e álcool e também para que o álcool lixiviasse partículas de catalisador com tamanho menor que 1 µm. O bombeamento ocorria até que a temperatura no interior do forno alcançasse aproximadamente 100 °C. A partir deste momento, era iniciado o bombeamento da mistura reacional com o auxílio da bomba de deslocamento positivo com fluxo pré determinado para cada condição experimental. Com a temperatura desejada, todo sistema era pressurizado até a pressão de trabalho pelo ajuste da válvula reguladora de pressão (V5). Uma vez que todo o sistema estava estabilizado (pressão de trabalho constante, temperatura de entrada e saída do reator constante e processo em fluxo) o sistema foi deixado operar durante no mínimo três tempos de residência calculado pela divisão do volume do reator - considerando-o vazio - pela vazão de alimentação da mistura óleo e álcool), para só então a partir desse ponto poder coletar as amostras para análise. O tempo necessário para que todas variáveis (temperatura, pressão e fluxo de mistura) estivessem em estado estacionário era de cerca de 2 horas.

Na saída do forno de aquecimento a mistura reacional passava por um trocador de calor, que tem a função de resfriamento antes de chegar reagentes à válvula reguladora, tendo em vista que esta foi projetada para operar em temperaturas de no máximo 200°C. Após a válvula, as amostras foram coletadas em recipientes adequados. As quantidades coletadas eram suficientes para análises de ésteres por cromatografia gasosa (aproximadamente 2 mL em cada coleta).

3.3 Preparo de Amostra para quantificação em Éster

Neste trabalho, a conversão da reação foi considerada como sendo a conversão em ésteres. A quantificação dos ésteres foi baseada no método do padrão interno utilizando heptadecanoato de metila como padrão interno.

As amostras obtidas nas diferentes condições experimentais, consistindo de ésteres, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos, glicerol e álcool não reagido, foram tratadas por diferentes maneiras antes de realizar a quantificação dos ésteres produzidos por cromatografia gasosa. A seguir são descritas as diferentes técnicas de tratamento da amostra

Lavagem dos reagentes

O processo de purificação dos ésteres metílicos compreende na separação de fases entre os ésteres, mono, di e triglicerídeos (fase superior apolar) e o glicerol e álcool não reagido (fase inferior polar), através da adição de uma solução concentrada de NaCl e 1 ml de hidrocarboneto alifático (hexano).

Havendo uma separação das fases, haverá uma simples drenagem da fase superior (decantação). Caso haja dificuldade de separação, acrescenta-se mais solução saturada de NaCl.

Após esse processo ser repetido por três vezes, a solução retirada é levada a estufa a 60°C, com finalidade de evaporar o hidrocarboneto alifático e somente restar ésteres, triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos, com a solução ficando na estufa é até chegar à massa constante.

Evaporação com Nitrogênio

Neste procedimento, as amostras oriundas da reação de transesterificação eram submetidas a um leve fluxo de nitrogênio gasoso na superfície da amostra para evaporar o

excesso de álcool até a amostra atingir peso constante. Porém, dependendo da condição experimental, a amostra resultante permanecia heterogênea devido à presença de glicerol. Para estes casos o processo de lavagem tornava-se necessário, tornando o método de evaporação do álcool ineficaz, tendo em vista a quantidade de nitrogênio gasto e o tempo para se fazer esse processo.

Adição de cicloexanol

Uma vez que as amostras obtidas eram na maioria das vezes heterogêneas, utilizou-se um álcool de cadeia maior, o cicloexanol, para homogeneizar a amostra para fins de análise. Neste processo um volume de cicloexanol de cerca de 2 a 3 vezes do volume da amostra era adicionado na amostra, para posteriormente usar o processo de separação com solução saturada de NaCl e H₂O.

3.3.1 *Quantificação em Éster*

Diante dos processos descritos anteriormente nota-se, na Tabela 5, que os resultados de quantificação em ésteres foram bem semelhantes. Logo, optou-se em utilizar o processo de lavagem com NaCl, uma vez que se trata de um processo mais rápido e simples.

Tabela 5: Comparação entre os diferentes métodos de preparo de amostra com relação à conversão em ésteres para três distintas condições experimentais de síntese de ésteres metílicos.

Vazão (mL/min)	Aplicação de cicloexanol (% conversão ester)	Secagem com nitrogênio (% conversão ester)	Lavagem com NaCl (% conversão ester)
1	69	67.4	68.36
2	40.35	38.4	36.9
3	23.44	20.5	19.44

Para a etapa de preparo da amostra, coletava-se cerca de 1,5 mL, oriunda da separação de biodiesel, glicerol e excesso de álcool, era tomada e disposta em um balão volumétrico de 10 ml e completada com hexano. Em seguida 100 µl dessa solução eram transferidos para um balão volumétrico de 1 ml, contendo 50 µl da solução de metil heptadecanoato (padrão

interno com concentração de 5000 mg L⁻¹). Em seguida 1 µl da amostra era injetada no cromatógrafo gasoso modelo CP-3800 da VARIAN, equipado com detector de ionização de chama (FID) Para a separação dos compostos foi usado uma coluna DB-waxetr (Ca, EUA) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de d.i. e 0,25 µm de espessura de filme com fluxo de hidrogênio constante de 1,5 mL min⁻¹. As condições de operação estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6: Condições cromatográficas para análise de biodiesel.

Temperatura(°C)	Tempo (min)	Taxa de aquecimento (°C min ⁻¹)
170	1	10
210	1	5
230	6	-
Split	1:20	
Temperatura do injetor e detector (°C)	230	

Através dos picos cromatográficos dos ésteres e suas respectivas áreas, foi calculado o percentual de conversão em ésteres através da equação abaixo:

$$PE = \frac{SOMA (AT - API) * C * 100}{(API) * (M)}$$

Onde:

PE = percentual de ésteres na amostra;

AT = área total dos picos cromatográficos dos ésteres;

API = área do padrão interno;

C = Concentração do Padrão Interno;

M = massa da amostra.

3.4 Planejamento de experimentos

Para a realização dos experimentos, primeiramente foi realizada uma seqüência de testes preliminares. O primeiro teste consistiu em replicar uma determinada condição experimental do trabalho de SANTOS (2009) com a adição de um reator recheado com esferas de vidro (material inerte e 1 mm de diâmetro) posicionado entre a zona de pré-aquecimento e o reator não catalítico, com a finalidade de verificar se o efeito de mistura

exerce influência sobre o rendimento da reação. O segundo teste consistiu em substituir as esferas de vidro pela hidrotalcita com razão molar 0,33 entre Al e Mg, mantendo a mesma configuração dos reatores e as mesmas condições experimentais, para verificar se o catalisador apresentaria atividade catalítica. O terceiro teste consistiu em verificar se o catalisador permaneceria com atividade catalítica constante durante todo o tempo necessário para a condução de um experimento de síntese de biodiesel. Uma condição experimental normal de síntese de biodiesel utilizada neste trabalho demanda cerca de 6 horas, contando com a etapa de aquecimento do forno, obtenção de condições de estado estacionário das variáveis e etapa de coleta. Para este teste o procedimento foi análogo ao utilizado para o teste de atividade catalítica da hidrotalcita. As condições experimentais para a realização destes testes estão dispostas nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7: Variáveis e condições investigadas nos testes com leito de esferas de vidro e catalisador acoplados ao leito não catalítico.

Variáveis	Condições		
Pressão (bar)	200		
Vazão (mL/min)	1	2	
Geometria do reator	1/4"	3,0 mL	30 mL
Temperatura (°C)	350		
Razão molar óleo:álcool	1:40		

Tabela 8: Variáveis e condições experimentais investigadas na verificação da estabilidade do catalisador ao longo dos experimentos, juntamente com o leito não catalítico.

Variáveis	Condições					
Pressão (bar)	200					
Vazão (mL/min)	1					
Massa de catalisador (g)	0,35					
Geometria do reator	1/4"	¼"	3,0 mL	30 mL		
Temperatura (°C)	200	250	300	350		
Tempo de coleta (min)	30	60	90	150	210	270
Razão molar óleo:álcool	1:20	1:40				

Após a realização dos testes, as variáveis e seus intervalos foram definidos para a reação propriamente dita. Um planejamento experimental foi construído visando avaliar a influência das seguintes variáveis de processo: temperatura de reação (150 a 300°C), razão molar de óleo para álcool (1:20 a 1:100) e vazão da mistura reacional (0,5 a 3 mL/min) sobre a conversão em ésteres. A hidrotalcita utilizada para a realização destes experimentos foi a com razão molar de 0,20 entre Al e Mg, motivado pela basicidade da mesma obtida na caracterização por TPD-CO₂. Em função disso, ocorreu uma produção desse catalisador em larga escala para utilizar em todos os experimentos. A massa de catalisador utilizada em cada condição experimental foi fixada em 4,0 g, massa esta possível de ser inserida no reator. A pressão foi mantida constante em 150 bar, por ser uma variável que não apresenta muita influência sobre o rendimento da reação, segundo a literatura (VIEITEZ *et al.*, 2008; YIN *et al.*, 2008). A Tabela 9 apresenta o intervalo de estudo das variáveis investigadas no presente trabalho. Em seguida são apresentadas as considerações a respeito dos valores especificados para cada variável investigada.

Tabela 9: Condições experimentais das variáveis investigadas.

Variáveis	Condições						
Pressão (bar)	150						
Massa de catalisador (g)	4,0						
Temperatura (°C)	150	200	250	300			
Razão molar óleo:álcool	1:20	1:25	1:30	1:35	1:40	1:60	1:100
Vazão (mL\min)	0,5	1	2	3			

Para a escolha das variáveis e seus intervalos a serem investigadas no presente trabalho, algumas considerações em relação às mesmas são descritas a seguir.

3.4.1 Temperatura

Comumente as reações de produção de biodiesel não catalítico em condições supercríticas são caracterizadas pela operação em elevadas temperaturas, apesar de em

condições acima de 350°C, haver um decréscimo nas conversões, motivado pelo craqueamento dos ésteres (SILVA *et al.*, 2007; SANTOS, 2009; VIETEZ *et al.*, 2009).

Com adição de catalisador ao meio reacional é possível obter bons rendimentos de processo em temperaturas amenas de operação (MCNEFF *et al.*, 2008). A faixa de temperatura de 150 °C a 300 °C foi então selecionada a princípio com o objetivo de avaliar o efeito desta variável sobre o rendimento da reação.

3.4.2 Razão molar entre óleo e álcool

No processo de transesterificação a estequiométrica mínima é de 1:3 (óleo:álcool). No entanto, em condições supercríticas, existe a necessidade da utilização de excesso de álcool a fim de aumentar a solubilidade entre as fases, aumentando a conversão em ésteres (KUSDIANA e SAKA, 2000; SILVA *et al.*, 2007; SANTOS 2009; DEMIRBAS, 2009).

Com base em estudos preliminares (SANTOS, 2009), foi observado que a melhor razão molar entre óleo e etanol é de 1:40 e, que, razões molares acima deste valor não aumentam o rendimento da reação em ésteres. No entanto, não existem relatos na literatura com o uso de catalisador. Assim, para comparação de resultados, foi estudado o efeito da razão molar de óleo de soja para álcool metílico na faixa de 1:20 a 1:100.

3.4.3 Quantidade de catalisador

A maior parte dos estudos da literatura ocorre em reatores em batelada, condição de operação diferente do presente trabalho. Diante disso, inicialmente foram feitos pré-testes para o estudo da eficácia do catalisador com uma massa mínima, com o reator catalítico em série a um reator não catalítico. Este procedimento tinha o intuito de analisar se o catalisador seria capaz de aumentar a conversão, uma vez que já se sabia qual o comportamento sem o leito recheado. Nestas condições, o tempo de contato foi de menos de 10 segundos.

Em seguida foi inserido somente um leito completamente recheado com catalisador. Tendo em vista que o foco do presente trabalho não é a parte catalítica e sim o processo, testou-se massas aleatórias de catalisador, capaz de recheiar o reator.

3.4.5 Tempo de residência

A literatura coloca o tempo de residência como uma variável operacional de extrema importância no rendimento de uma reação. Para as reações supercríticas os altos rendimentos são alcançados em baixos tempos de reação. Em reatores tubulares recheados com catalisadores heterogêneos o tempo de residência pode ser estimado a partir da razão entre o volume livre do reator e a vazão volumétrica de alimentação dos reagentes, como descrito pela seguinte equação:

$$t_{\text{reação}} = \frac{V}{F_{MR}}$$

onde:

- V = volume de reator [mL];
- F_{MR} = vazão volumétrica da mistura reacional óleo:álcool [mL/min].

3.4.6 Recuperação do catalisador e Estabilidade

Visando verificar a possibilidade de reutilização do catalisador, uma determinada condição experimental de reação foi selecionada. Primeiramente este experimento foi realizado com catalisador “novo”. Após a reação ter sido concluída, o catalisador foi recuperado, lavado 3 vezes com hexano, re-calcinado a 450°C em uma mufla por 18 horas, para promover a eliminação do material carbonáceo e em seguida re-hidratada para que retornasse à forma de hidróxido duplo lamelar. Este processo de re-hidratação consiste em contato direto com 50% p/p de água deionizada durante 48h, segundo CLIMENT *et al.* (2004). Após a reativação, o catalisador era inserido no reator tubular e a reação repetida nas mesmas condições reacionais.

A estabilidade do catalisador frente a longos tempos de reação também foi avaliada. Para este estudo, uma vez adicionado o catalisador ao reator e iniciado o experimento, amostras eram coletadas em tempos pré-determinados durante um período de 48 horas.

3.5 Volume Livre do Leito

Para identificar o volume livre do reator tubular de 3/8" empacotado com o catalisador, utilizou-se uma estrutura experimental conforme representada na Figura 13.

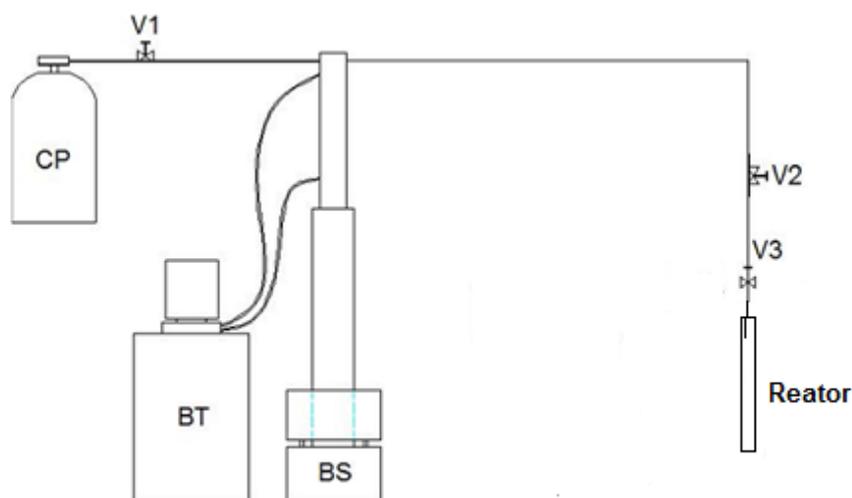


Figure 13: Aparato Experimental.

Esse aparato é compreendido de:

- CP – Cilindro de gás. Utilizou-se dióxido de carbono como gás, pela temperatura ambiente estar próxima a sua temperatura crítica e, assim, minimizar efeitos de capilaridade de líquidos.
- BS - Bomba Seringa ISCO da SÉRIE-D (MODEL 260D - Marca ISCO). Esta bomba opera em modo de fluxo constante (0,01 mL/min a 107 mL/min) ou pressão constante (0 a 517,1 bar). A bomba é utilizada para controlar a adição de dióxido de carbono dentro do reator;
- BT – Banho termostático (Marca JULABO, modelo EH). O banho é utilizado para controlar a temperatura da camisa da bomba seringa.
- Válvulas de esfera (Marca SWAGelok, Modelo SS-83KS4, pressão de operação de até 400bar). V1 válvula para isolar o cilindro de gás. V2: Válvula utilizada para liberar alimentação do gás para o reator; V3 - Válvula uma via (Marca HIP, Modelo 15-41AF1-T, pressão de operação de até 1034bar).

O procedimento experimental consistia em fechar a válvula V3 e deixar a bomba de seringa estabilizar em uma pressão de trabalho. O volume da bomba de seringa era então anotado e a válvula V3 aberta para o reator. Uma vez que a bomba de seringa estava operando em modo de pressão constante, o gás comprimido era deslocado para o reator até que preenchesse todo o volume livre. Quando a bomba de seringa estabilizava novamente, a diferença de volume deslocada no cilindro da bomba era então equivalente ao volume livre do reator. Uma vez que o sistema era composto também de uma região não catalítica (zona de pré-aquecimento e tubulações até a entrada do leito catalítico), o volume de cada zona foi mensurado independentemente. Para tal era inserido um “tep” no final de cada zona. Zona 1, mensurado volume entre V1 e a entrada do reator. Reator: volume total entre V1 e a saída do reator menos o volume da zona 1. Os experimentos foram conduzidos em 3 pressões distintas de dióxido de carbono (90, 120 e 150 bar), todos a temperatura ambiente e em triplicata. A Tabela 10 demonstra os valores de volume obtidos.

Tabela 10: Tabela de resultados encontrados relativo ao volume livre do reator catalítico.

Pressão (Bar)	Vol. Total (mL)	Volume Zona 1(mL)	Volume livre reator(mL)
90	11.2	4.0	7.2
	11.2	4.2	7.0
120	10.7	4.0	6.7
	10.6	4.1	6.5
150	10.5	4.3	6.2
	10.8	4.2	6.6

A partir destes resultados, o volume livre do reator foi estimado como sendo 6,8 mL com um desvio padrão de 0,3 mL.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Composição Química

Pelo método de Fluorescência de Raios X, conseguiu-se visualizar a composição química elementar, sendo apresentados na Tabela 11 os valores reais bem próximos dos valores nominais. A mínima diferença entre as quantidades adicionais e as quantidades encontradas pode esta relacionada à precisão das análises ou a perda durante a síntese.

Tabela 11: Composição química elementar das hidrotalcitas sintetizadas.

Razão molar Al/(Al+Mg) Valor nominal	Mg (n° mol)	Al (n° mol)	Razão molar Al/(Al+Mg) Valor real
0,20	0,4403	0,1041	0,19
0,33	0,3761	0,1735	0,31

4.1.2 Análise Textural

As isotermas de adsorção das hidrotalcitas sintetizadas são do tipo IV, o que pode ser visto na Figura 14, tanto para as hidrotalcitas com razão molar Al-Mg de 0,22 como para a hidrotalcita com razão molar Al-Mg de 0,33, indicando a presença de mesoporos. A Tabela 12 apresenta as características texturais dos materiais sintetizados.

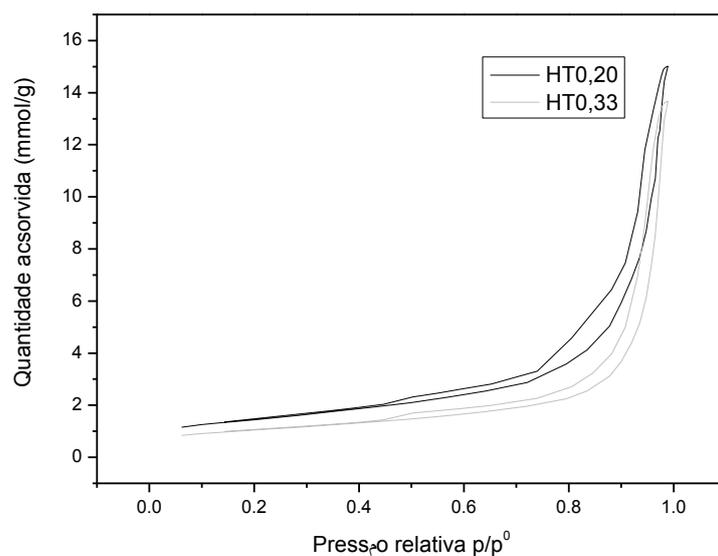


Figura 14: Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ das hidrotalcitas HT 0,20, HT 0,33.

Tabela 12: Características texturais das hidrotalcitas sintetizadas.

Razão Mg-Al	Área superficial (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Tamanho médio de poros (Å)
0,20	119,17	0,52	119,56
0,33	83,39	0,48	122,63

O catalisador que apresentou maior tamanho de poros foi a hidrotalcita 0,33, considerando que este catalisador apresenta maior tamanho dos cristalitos (11,2 nm). Estes poros referem-se aos vazios existentes entre os cristalitos. Já a hidrotalcita 0,20 apresenta um menor tamanho de poros, condizente com o pequeno tamanho dos cristalitos (8,2 nm). Observou-se também que com o aumento da quantidade de Mg houve um decréscimo na área superficial. O decréscimo da área superficial com o aumento da quantidade de Mg também foi observado por CANTRELL *et al.* (2005) que atribuíram este efeito à lenta decomposição do ânion CO₃⁻² durante o processo de calcinação.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 15 representa as micrografias dos compostos tipo-hidrotalcita.

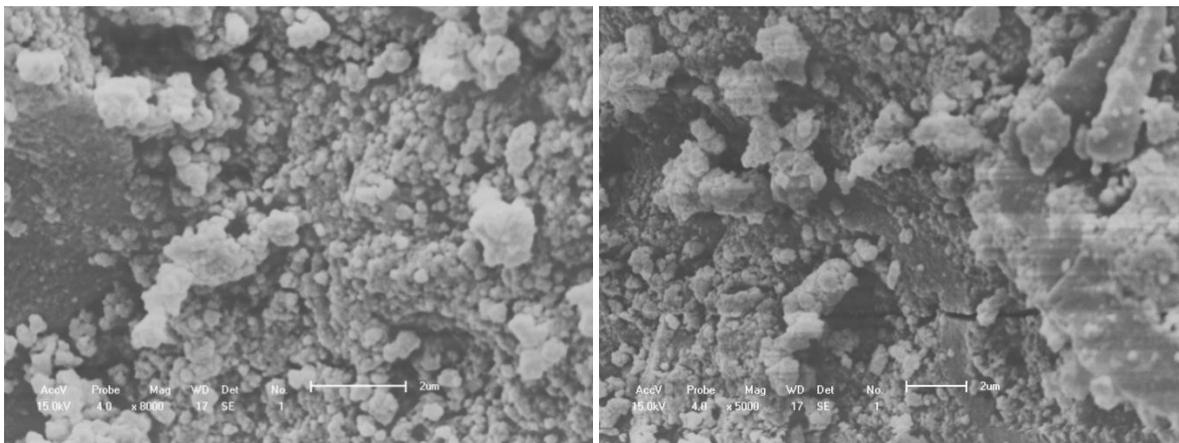


Figura 15: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura para as hidrotalcita 0,20(a) e 0,33(b), respectivamente

Fazendo uma análise das amostras com razão Mg/Al 0,20 e 0,33, observa-se que as mesmas possuem partículas bastante finas, ou seja granulométrica muito pequena, além de estruturas aglomeradas. Os tamanhos das partículas acima demonstrados podem resultar em elevadas perdas de carga e/ou entupimento no leito catalítico no reator usado.

4.1.4 Análise termogravimétrica

Com esta técnica, foi possível observar um comportamento similar para ambos catalisadores que apresentam dois eventos de perda de massa conforme pode ser visualizado na Figura 16. O primeiro evento de perda de massa pode ser observado iniciando a temperatura ambiente e terminando em torno de 200°C, onde ocorre uma perda de cerca de 17% de massa. Esta perda de massa é referente à liberação da água interlamelar. Em seguida existe a ocorrência de um segundo estágio, onde a decomposição ocorre na faixa de 200-450°C, decorrente a decomposição das hidrotalcitas pela liberação de carbonatos e das hidroxilas. Pode-se também afirmar que na temperatura de 600°C, a curva demonstra cerca de 55% de resíduos de compostos inorgânicos, tais como óxidos mistos de alumínio e magnésio.

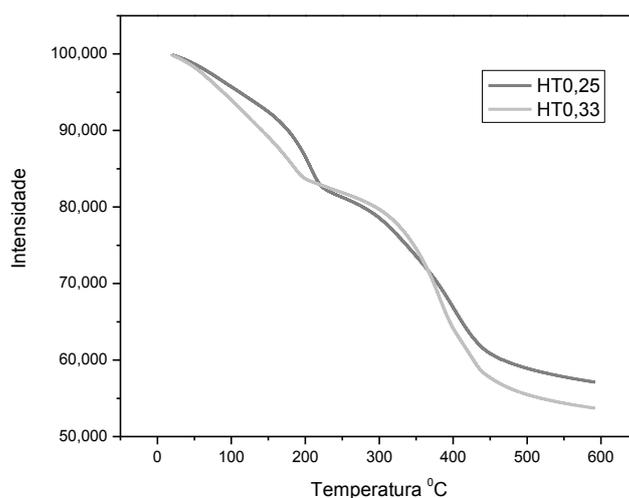


Figura 16: Curvas de TG das hidrotalcitas com diferentes razões entre Al-Mg.

Com finalidade de visualizar melhor o número de eventos, a temperatura e a perda de massa calculou-se derivada da curva termogravimétrica (DTG) e estes valores encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13: Resultados das análises de termogravimetria diferencial dos catalisadores.

Amostra	1° Perda de massa (%)	T da 1° perda de massa (°C)	2° Perda de massa (%)	T da 2° perda de massa (°C)
HT0,20	16,70	209,26	40,74	420,52
HT0,33	17,82	229,31	28,72	370,52

Em comparação com a literatura, os resultados mostram semelhança com aqueles reportados por DI SERIO *et al.* (2006) e SILVA (2008), que realizaram análises de termogravimetria de hidrotalcitas. A partir dos resultados reportados na tabela acima é possível verificar a estabilidade das hidrotalcitas sintetizadas neste trabalho frente a temperatura uma vez que a temperatura de perda de massa referente à sua decomposição ocorre a partir de 420°C para a hidrotalcita com razão molar Al-Mg de 0,20 e a partir de 370°C para a hidrotalcita com razão molar Al-Mg de 0,33. Tais dados sugerem que o catalisador é estável na faixa de temperatura empregada nos experimentos de síntese de biodiesel deste trabalho.

4.1.5 Difração Raio-X

Na Figura 17 é possível observar os difratogramas com os picos característicos de hidrotalcitas para as duas amostras analisadas.

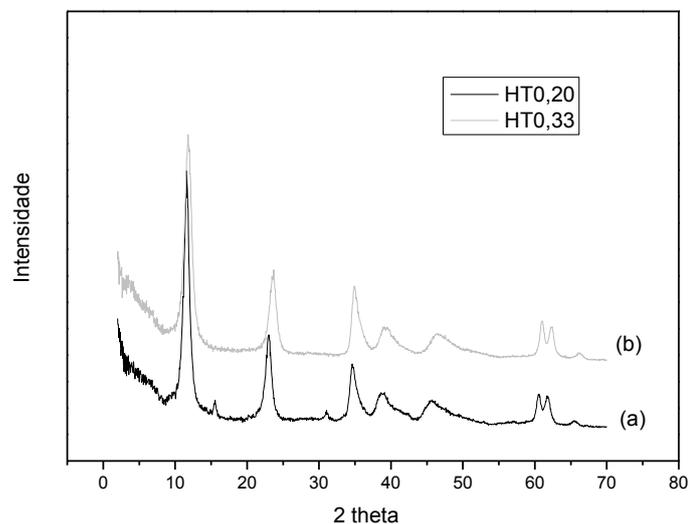


Figura 17. Difratograma das hidrotalcita (a) HT0,20, (b)HT0,33.

Os parâmetros de célula unitária: distância entre os cátions (a), distância entre as lamelas (c) e tamanho médio dos cristalitos (d) foram calculados pelo software UNITCELL e os resultados são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14. Parâmetros de célula unitária das hidrotalcitas sintetizadas.

	Parâmetros	de célula	Unitária
Al/Al+Mg	a(Å)	c(Å)	d(nm)
HT0,20	3,064	23,2052	8,5
HT0,33	3,046	22,8939	11,2

Os resultados indicaram a diminuição dos parâmetros **a** e **c** com o aumento do número de mols de Al^{3+} . Uma vez que os cátions bi e trivalentes possuem raio iônico relativamente diferentes (Mg^{2+} 0,72Å o Al^{3+} 0,53Å), a razão $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ influencia na estrutura lamelar, variando os parâmetros **a** e **c** de célula hexagonal em função da variação do parâmetro x $\{x = \text{M}^{3+}/(\text{M}^{3+} + \text{M}^{2+})\}$. Com isso, com o aumento da quantidade do cátion trivalente, no presente trabalho o Al^{3+} que tem um raio iônico menor, implica na redução de **a** e **c**.

4.1.6 Dessorção a temperatura programada (TPD) de CO₂

As curvas de dessorção a temperatura programada (TPD) de CO₂ para ambos os catalisadores sintetizados são apresentadas na Figura 18. É possível verificar que os catalisadores apresentam sítios fortemente básicos em temperaturas próximas a 420°C e sítios básicos fracos em temperaturas de 70-84°C. Todavia, somente o catalisador com menor basicidade total (hidrotalcita com razão de 0,33) apresentou picos de dessorção de CO₂ em temperatura de 221°C. Os sítios básicos de força moderada são os mais importantes nas reações de transesterificação (BARAKOS *et al.*, 2008).

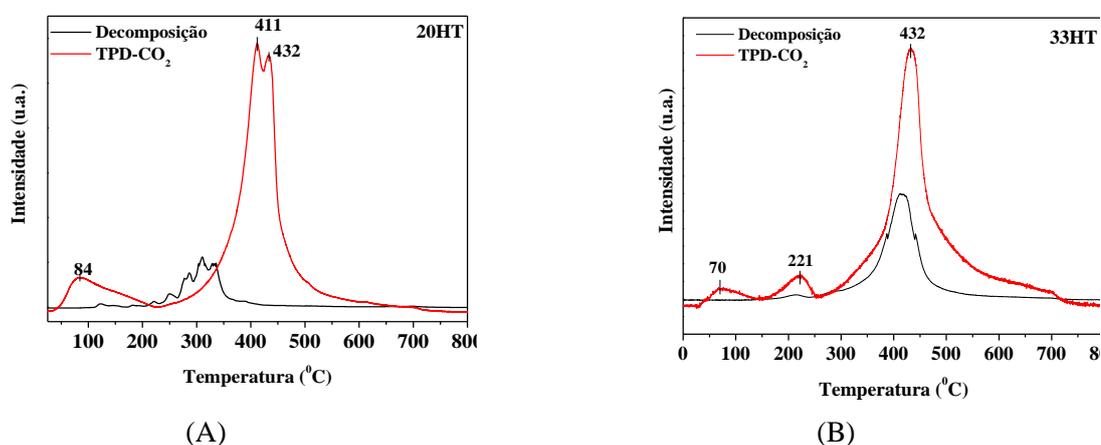


Figura 18: Gráficos de dessorção de CO₂ dos catalisadores HT0,20 (A) e HT0,33(B).

Por análises de dessorção de CO₂ a temperatura programada, comprova-se que o catalisador que possui maior quantidade de Mg⁺² (HT0,20) apresentou maior basicidade total, diante do fato de que mesmo dessorveu maior número de moles de CO₂ ao final do experimento, como mostra a Tabela 15.

Tabela 15: Quantificação do TPD-CO₂ em moles CO₂ por grama de catalisador.

Amostra	Perda de CO ₂ por decomposição (mol)	TPD-CO ₂ (mol)	Diferença (mol)
HT0,20	1,09E-4	1,63E-3	1,52E-3
HT0,33	1,55E-4	9,53E-4	7,98E-4

Uma vez que o alumínio é mais eletronegativo que o magnésio, o aumento da razão molar Al/(Al+Mg) induz um aumento da eletronegatividade média do catalisador, diminuindo a densidade eletrônica dos átomos de oxigênio e, como consequência, reduz a basicidade total do catalisador (SILVA, 2008).

4.2 Resultados preliminares de síntese de biodiesel

Testes preliminares foram realizados para definir as condições dos experimentos de síntese de biodiesel em meio supercrítico contínuo empregando hidrotalcitas como catalisadores heterogêneos. Os testes incluíram o efeito de mistura pela adição de um reator recheado com esferas antes do reator não catalítico; a avaliação da atividade catalítica da hidrotalcita através da substituição das esferas de vidro pelo catalisador mantendo o mesmo arranjo dos reatores; a análise da perda de carga empregando o leito recheado com o catalisador acondicionado no reator; a peletização do catalisador objetivando aumentar a granulometria do mesmo e a determinação da estabilidade do catalisador em tempos longos de reação. Para todos estes testes foi utilizada a hidrotalcita com razão molar Al/Mg de 0,33, pois possuía em menor quantidade e a finalidade era só para testes.

4.2.1 Efeito de mistura

Os testes para verificar o efeito de mistura sobre o rendimento da reação de transesterificação foram realizados com a adição de um reator de 1/4" com volume útil de 3,0 mL (reator vazio) recheado com esferas de vidro (diâmetro médio de 500 micras) entre a zona de pré-aquecimento e o reator não catalítico de 1/8" e 1/4" com volume útil de 30 mL para ambos os reatores. A literatura reporta que o aumento da agitação do meio reacional através da turbulência da mistura favorece o contato entre as fases aumentando assim a conversão da reação (VIETEZ *et al.*, 2008; SANTOS, 2009; DEMIRBAS 2009).

Para a realização destes testes, algumas condições do trabalho de SANTOS (2009) foram selecionadas, mantendo a pressão fixa em 200 bar, a temperatura em 350 °C, razão molar de 1:40, etanol como álcool e fluxo de mistura reacional de 1 e 2 mL/min, em reatores de 1/4 e 1/8". Os resultados destes testes em comparação com o trabalho de SANTOS (2009) podem ser visualizados na Tabela 16.

Tabela 16: Comparação entre conversões obtidas no leito não catalítico e do leito com esferas de vidro + leito não catalítico.

Reator	Volume do reator	Vazão (mL/min)	SANTOS (2009)	Este trabalho
¼	30 mL	1	86%	94%
¼	30 mL	2	56 %	72%
1/8	30 mL	1	63 %	69%
1/8	30mL	2	27 %	40 %

Através dos resultados apresentados na tabela acima é possível observar nitidamente o efeito de mistura quando o leito recheado com esferas de vidro foi acoplado antes do reator não catalítico. Segundo HEGEL *et al.*, 2007 e ANITESCU *et al.*, 2008, reações de transesterificação que operam em pressões da ordem de 100 bar e empregando reatores de 1/4" de diâmetro externo, podem sofrer separação de fases no meio reacional. A intensificação do contato entre as fases pode ser obtida através do aumento da turbulência do meio ou pela adição de um sistema que promova a mistura das fases antes da entrada do leito não catalítico. SRIVASTAVA e PRASAD, (2000) acreditam que na reação de transesterificação inicialmente ocorra um sistema líquido bifásico por parte dos reagentes. A medida que a formação de ésteres ocorre, os mesmos atuam como um solvente mútuo para os reagentes, formando assim um sistema monofásico.

4.2.2 Estudo de perda de Carga

A Figura 19 mostra detalhes da inserção do leito recheado com catalisador. A válvula responsável pela ressurgência do sistema foi removida do final do reator, possibilitando analisar a perda de carga do leito. Os valores de perda de carga não foram superiores a 120 psi quando se considerava apenas o os sistemas com filtro (sem catalisador).



Figura 19: Vistas detalhadas da colocação do leito recheado com o catalisador.

Por outro lado, quando o leito era preenchido com a hidrotalcita tal como apresentada no Capítulo 3, a perda de carga era excessiva (da ordem de 3000 psi), decorrente a mínima granulométrica do catalisador. Além disso partículas do catalisador eram arrastadas junto com a mistura reacional entupindo a válvula de controle de fluxo. Em diversos experimentos, o sistema precisou ser desmontado para limpeza da válvula de controle e das linhas do mesmo.

Para minimizar este problema, buscou-se peletizar o catalisador em prensa mecânica. O equipamento empregado é demonstrado na Figura 20. O procedimento para adequação da granulometria que foi utilizado é esquematicamente apresentado na Figura 21. A hidrotalcita era prensada com 5 toneladas, remasserada e peneirada, conservando uma granulometria entre 16 e 32 mesh.



Figura 20: Prensa para aumento de granulometria do catalisador.

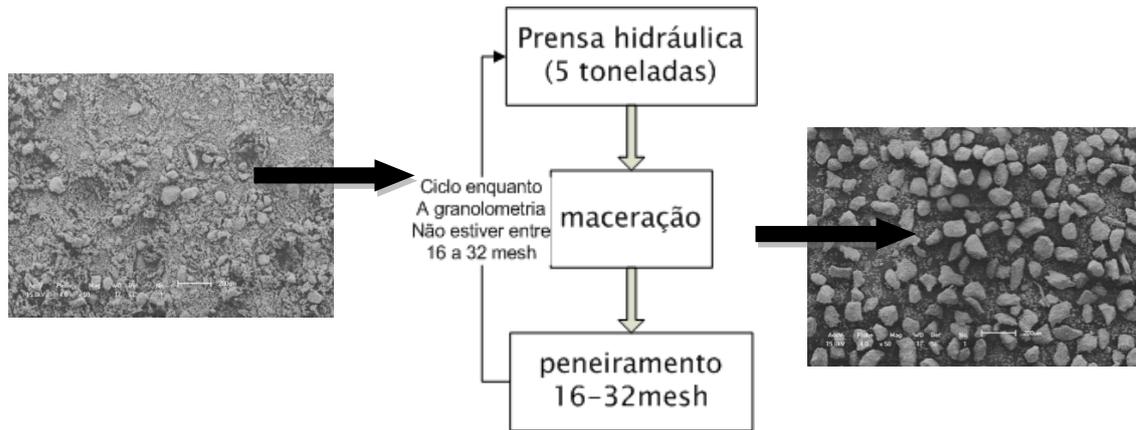


Figura 21: Diagrama esquemático para o ciclo de aumento da granulometria da hidrotalcita

A Figura 22 apresenta micrografias de microscopia eletrônica de varredura do catalisador após peletizado. O catalisador nestas condições foi empregado ao longo de todo o trabalho.

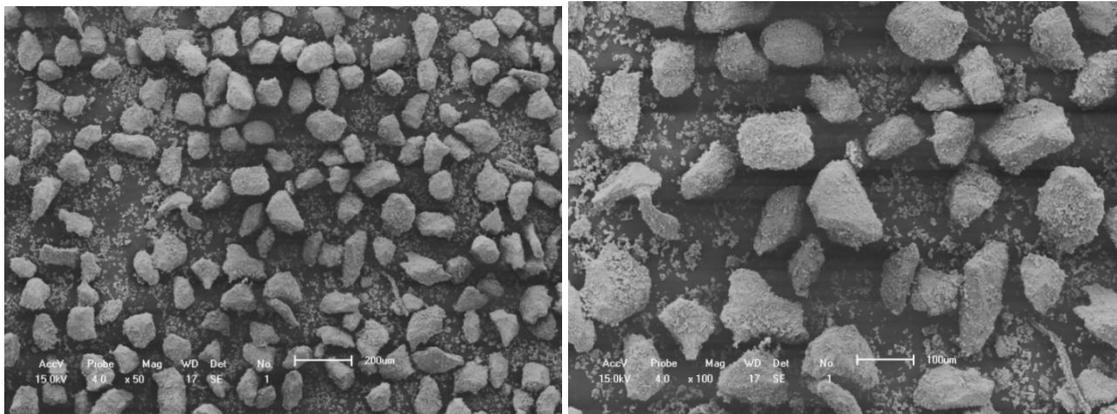


Figura 22: Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da hidrotalcita após peletizada em prensa mecânica e remasserada.

Empregando a hidrotalcita peletizada, procedeu-se novamente com os testes de perda de carga, levantou-se uma curva contendo as perdas cargas para vazão diferentes. A Figura 23 apresenta os resultados de tais testes, onde pode ser observado que a perda de carga é sempre menor do que 40 bar e sugerindo assim que nestas condições a unidade pode ser usada para o estudo proposto.

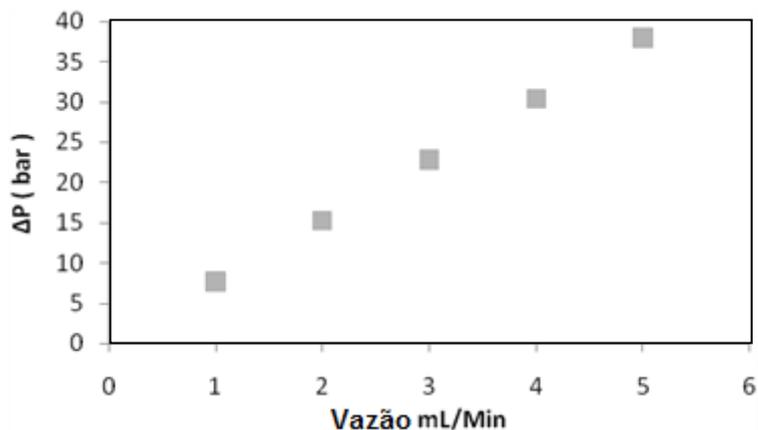


Figura 23. Perda de carga (bar) em função do fluxo da mistura reacional, com temperatura de 300°C e 40:1 de razão álcool:óleo.

4.2.3 Testes catalíticos preliminares

A Figura 24 apresenta uma comparação entre o efeito do aumento da agitação pelo emprego de esferas de vidro e pelo uso do catalisador sobre a conversão. Pode-se afirmar que o catalisador demonstrou atividade, mesmo com uma quantidade muito pequena do mesmo sendo utilizado (0,35 gramas).

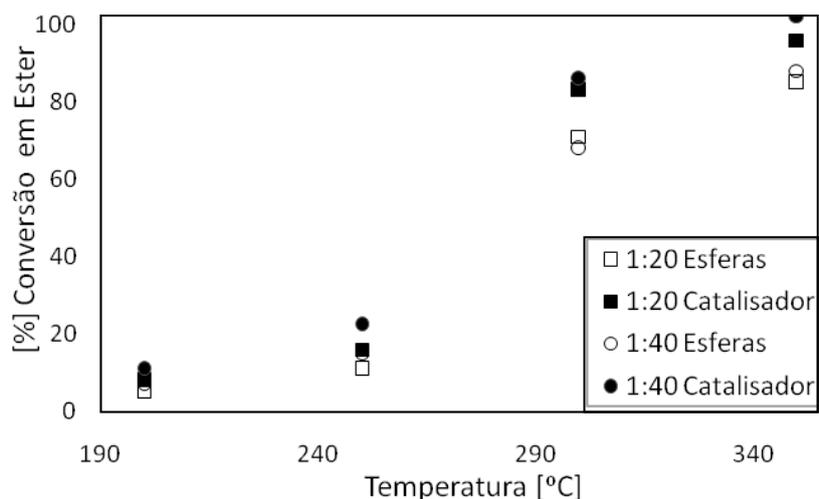


Figura 24. Comparação entre o efeito da agitação por esferas de vidro e o efeito da adição de pequena quantidade de catalisador ao processo, a 200 bar de pressão e vazão de 1 mL/min.

Uma vez que o catalisador se mostrou ativo no processo, buscou-se avaliar a estabilidade do mesmo a maiores tempo de operação. A Figura 25 indica os resultados para

distintas condições operacionais, onde o sistema foi operado por até 5 horas continuamente. Pode ser observado que as conversões permaneceram inalteradas, indicando que o sistema encontra-se em estado estacionário e indicando que o catalisador é estável dentro deste período de operação.

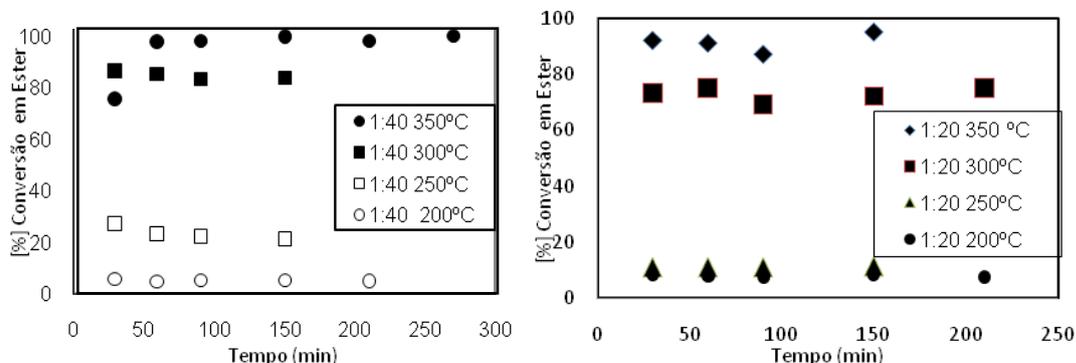


Figura 25. Teste de funcionalidade do catalisador em função do tempo. As condições reacionais para execução desse experimento foi sobre uma pressão de 200 bar e vazão de 1 mL/min.

4.3 Produção de biodiesel em meio contínuo catalítico

Uma vez que a unidade experimental foi considerada adequada para a produção de biodiesel em meio contínuo, procedeu-se a análise de variáveis do processamento sobre a conversão em ésteres a partir da reação de óleo de soja e metanol como álcool da reação, sendo que a pressão de trabalho foi fixada em 150 atm em todas as condições experimentais. A partir deste ponto, o reator de 3/8" foi empregado em todos os experimentos, visando utilizar uma quantidade maior de catalisador. O volume total do reator vazio era de 20 mL. Em todos os experimentos, cerca de 4,0 gramas de hidrotalcitas com granulometria entre 16 e 32 mesh foram empacotadas no reator tubular.

A Tabela 4.7 apresenta as condições experimentais juntamente com os resultados médios obtidos em relação a conversão da reação em ésteres. Nesta tabela é apresentada também a incerteza experimental (desvio padrão, σ) de cada condição experimental. Esta incerteza foi obtida a partir de réplicas autênticas das condições experimentais. Pode ser observado nesta tabela que conversões de até 92% em ésteres foram obtidos no trabalho. Outrossim, comparando com resultados da literatura, a reação inicia já a conversão em ésteres em temperaturas de 150 °C.

Tabela 17: Condições experimentais e resultados obtidos nas reações de transesterificação em meio supercrítico contínuo empregando hidrotalcitas como catalisadores heterogêneos, com HT 0,20.

Exp	Temperatura (°C)	Razão molar óleo:álcool	Fluxo mL/min	Conversão em éster (%)	σ (%)	Número de réplicas
1	150	1:30	0,5	39,6	0,2	2
2	150	1:30	1,0	22,4	0,4	2
3	200	1:30	0,5	61,2	0,2	2
4	200	1:30	1,0	41,0	0,2	2
5	250	1:20	1,0	32,2	0,7	2
6	250	1:25	1,0	54,0	1,8	2
7	250	1:30	0,5	75,8	0,8	2
8	250	1:30	1,0	76,5	0,1	4
9	250	1:35	1,0	56,7	1,2	2
10	250	1:40	0,5	29,5	2,3	3
11	250	1:40	1,0	54,1	2,7	7
12	250	1:40	2,0	21,8	1,0	3
13	250	1:40	3,0	8,9	0,5	3
14	250	1:60	1,0	55,6	3,5	3
15	250	1:100	1,0	51,6	0,7	3
16	300	1:30	0,5	91,8	0,5	2
17	300	1:30	1,0	90,4	0,01	2

4.4 Efeito da vazão da mistura reacional

Ao se manipular o fluxo da bomba de deslocamento positivo induz-se tempos de residência distintos. Foi averiguado o efeito do fluxo volumétrico da bomba de HPLC na faixa entre 0,5 e 3 mL/min. Considerando o volume livre do reator empacotado com o catalisador girava em torno de $6,8 \pm 0,3$ e, definindo o tempo de residência, como a razão entre o volume livre pelo fluxo volumétrico, os tempos de residência resultaram entre 2,2 e 13,5 minutos. De fato, os tempos de residência da mistura reacional dentro do reator devem ser menores, uma vez que a densidade da mistura é menor nas condições de elevada temperatura presentes nas condições de reação. Na Figura 26 é possível verificar o efeito de distintos tempos de residência sobre a conversão em ésteres da reação de produção de biodiesel metílico a partir de óleo de soja em meio contínuo e empregando hidrotalcitas como

catalisadores heterogêneos. Nesta figura são demonstrados os resultados de duas réplicas autênticas de cada condição experimental.

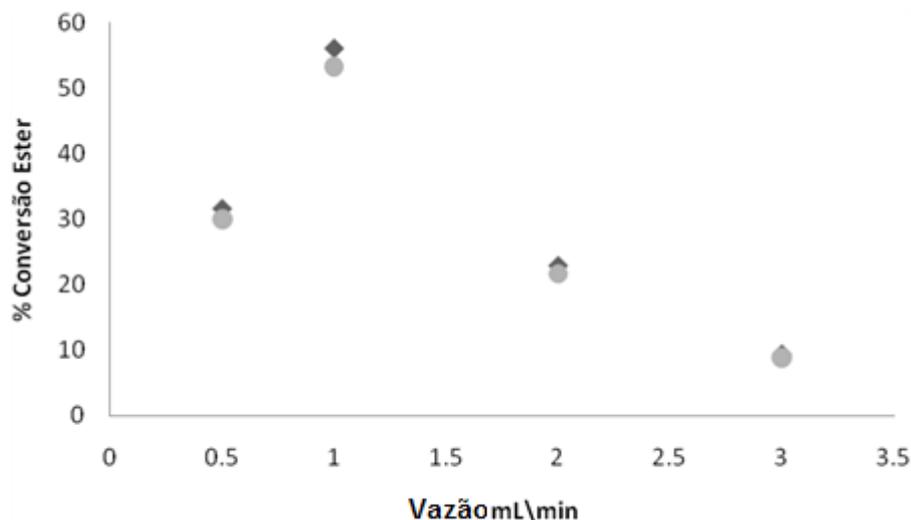


Figura 26. Efeito do fluxo volumétrico de alimentação dos reagentes sobre o rendimento da reação. As condições reacionais para execução desse experimento foi de 150 bar de pressão e Temperatura de 250°C.

Pode ser observado na Figura 26 que para fluxos de 1 mL/min (em torno de 7 minutos de tempo de residência, conforme definido neste trabalho), foram obtidas as maiores conversões em ésteres. Em vazões maiores, a conversão era diminuída provavelmente em função do menor tempo de residência. Normalmente, a conversão da reação deveria ser maior para maiores tempos de residência, pelo menos até o sistema se encontrar em estado estacionário. Por outro lado, no presente trabalho, observou-se que para o menor fluxo ocorreu um decréscimo na conversão em ésteres da reação.

Segundo HE *et al.* (2007), DEMIRBAS (2008) e SANTOS (2009) essa característica está sendo motivada por reações paralelas que está ocorrendo no processo, como reações de decomposição térmica e reações de hidrogenação, consumindo os ésteres insaturados, especificamente C18:2 e C18:3. Os mesmos também falam sobre a existência de um valor crítico de tempo de residência, pois ao ultrapassar esse valor com altas temperaturas, a conversão em éster diminuir, pois ocorreram outras reações dando origem a outros produtos.

Outro fato que pode ser considerado é a atuação do filtro de aço sinterizado disposto na entrada do leito catalítico utilizado para reter o catalisador no leito. Como o diâmetro médio dos poros do filtro utilizado é de 1 μm , este filtro pode estar atuando também como

uma placa de orifícios emulsificando a mistura que passa através dele formando finas gotículas de emulsão, sendo menores a medida que o fluxo aumenta.

Para o fluxo de 0,5 mL/min o tempo que a mistura permanece em contato com o catalisador é maior do que para o fluxo de 1 mL/min porém, como a velocidade de escoamento é menor, as gotas de emulsão formadas são maiores diminuindo a área de contato com o catalisador. Para fluxos maiores que 1 mL/min, devido a maior velocidade de escoamento as gotículas de emulsão formadas seriam menores. Porém, o tempo que esta emulsão ficaria em contato com o catalisador também é menor, proporcionando uma queda no rendimento da reação.

WEN *et al.* (2009) realizaram um estudo de intensificação da síntese de biodiesel em modo contínuo empregando óleo de soja e metanol em uma razão molar de 1:6 e hidróxido de sódio como catalisador utilizando microreatores formados por placas com microcanais. Estes autores verificaram que quanto menor era o diâmetro hidrodinâmico dos microcanais, menor era o tamanho das gotículas de emulsão formadas e consequentemente maior era a conversão da reação. Nas melhores condições reacionais estes autores obtiveram um rendimento de 97,3% em ésteres com tempos de residência de 28 segundos.

4.5 Efeito da Temperatura

Nos experimentos conduzidos em condições supercríticas do álcool, a temperatura é um das variáveis de trabalho mais investigadas, sendo analisada em faixas compreendidas entre 250 e 350°C (KUSDIANA e SAKA, 2001a,b; KUSDIANA e SAKA 2004a,b; DEMIRBAS, 2002, 2006, 2007; HEGEL *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2007; VARMA e MADRAS, 2007; WANG e YANG, 2007; ANITESCU *et al.*, 2008; VIEITEZ *et al.*, 2008).

Para o presente trabalho a faixa de temperatura investigada foi de 150 e 300°C variando em 50°C. Em trabalhos que utilizam catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel, a faixa de temperatura se encontra tipicamente entre 100 e 200°C (BARAKOS *et al.*, 2008). Por outro lado, salienta-se que as reações são conduzidas em tempos entre 1 e 8 horas de tempo de residência. A Figura 27 apresenta os resultados de conversão para diferentes temperaturas investigadas no presente trabalho. Os resultados apresentados nesta figura são valores médios de no mínimo duas replicatas autênticas de cada experimento.

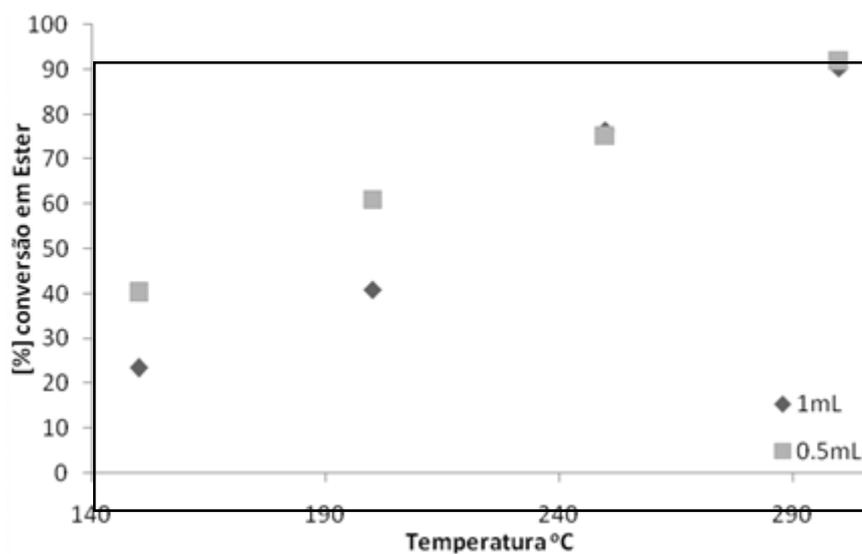


Figura 27. Efeito da temperatura sobre a conversão em ésteres da reação de transesterificação de óleo soja em meio contínuo empregando hidrotalcita como catalisador heterogêneo na condição operacional de 150 bar.

Segundo ANITESCU *et al.* (2008), quanto maior a temperatura mais semelhantes ficam as condições entre o álcool e o óleo a análise do comportamento de fases do meio reacional em função da temperatura, indicando que para o sistema estar completamente homogêneo na pressão investigada, são necessárias temperaturas em torno de 400°C. A Figura 28 mostra a evolução do comportamento de fases em função da temperatura do meio reacional.

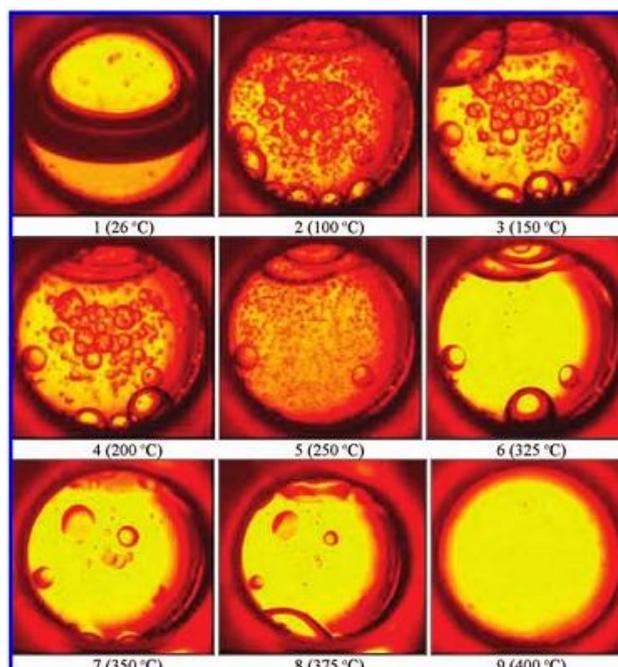


Figura 28. Miscibilidade de óleo de soja e etanol a partir da temperatura ambiente até 400°C, a 100 bar, com razão molar óleo:álcool de 1:16 (ANISTECU *et al.*, 2008)

O efeito da temperatura sobre a reação de produção de biodiesel em meio pressurizado é bem documentada na literatura, indicando um contínuo acréscimo da conversão com o incremento desta variável, notadamente em faixas de operação onde são empregados catalisadores heterogêneos (menor do que 200 °C). Por outro lado, temperaturas mais elevadas (tipicamente acima de 300 oC para sistemas não catalíticos) levam a decomposição térmica dos produtos e reagentes da reação. Por exemplo, HE *et al* (2007a) ao analisarem os resultados obtidos na transesterificação de óleo de soja em metanol supercrítico, os mesmos concluíram que a razão do decréscimo no rendimento é decorrente ao fato que o conteúdo de ésteres insaturados diminuir, pelo motivo das reações de decomposição térmica e hidrogenação que consumiria tais ésteres, especialmente C18:2 (linoleato) e C18:3 (linolenato). Os resultados obtidos neste trabalho não permitem concluir se está ou não ocorrendo já a degradação térmica do meio reacional, uma vez que foi observado um contínuo incremento da conversão em ésteres com a temperatura dentro da faixa experimental investigada.

4.6 Efeito da razão molar óleo:álcool

O efeito da razão molar entre óleo e álcool sobre o rendimento da reação foi investigada neste trabalho nas proporções de 1:20, 1:25; 1:30; 1:35; 1:40; 1:60 e 1:100, para um fluxo de 1 mL/min, pressão de 150 bar e temperatura de 250 °C. A Figura 29 apresenta o comportamento da conversão em função da razão molar óleo:álcool.

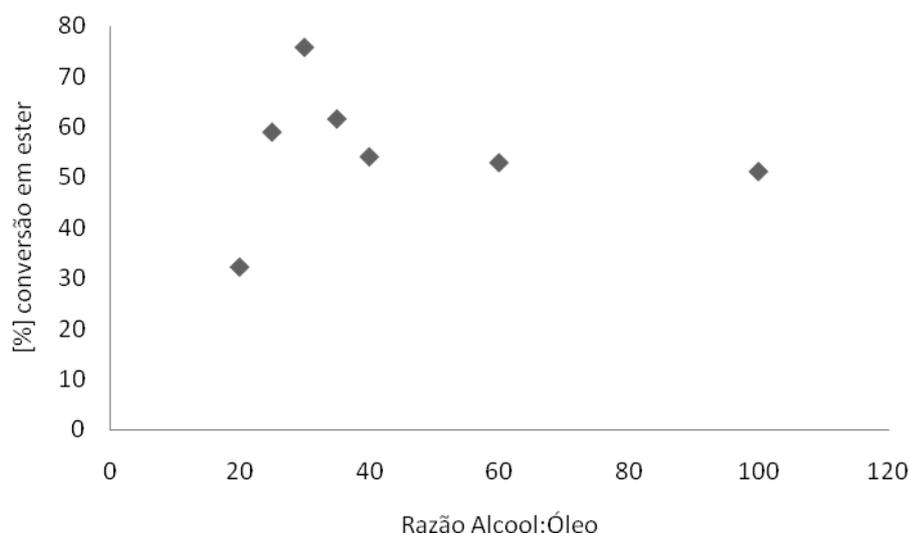


Figura 29. Efeito da razão molar óleo:álcool sobre a conversão da reação de transesterificação metílica de óleo de soja em reator contínuo pressurizado empregando hidrotalcitas como catalisadores heterogêneos sobre um fluxo de 1 mL/min, pressão de 150 bar e temperatura de 250 °C.

Para processos não catalíticos, normalmente a literatura reporta um aumento na conversão com o aumento da razão molar óleo:álcool até 1:40 e, a partir desta razão molar não se verifica mais aumento na conversão em função de o óleo apresentar-se bastante diluído em álcool. (WANG *et al.*, 2007a,b). No presente trabalho, pode ser verificado que a razão óleo:álcool de 1:30 foi a que apresentou um maior rendimento em ésteres. De acordo com aspectos termodinâmicos, o excesso de reagente tenderia ao deslocamento do equilíbrio da reação para os produtos, acarretando um aumento na conversão com o aumento do excesso de álcool (SRIVASTAVA *et al.*, 2003). Contudo, se a reação estiver próxima do equilíbrio, este excesso de álcool não induziria a maiores conversões.

Do ponto de vista cinético, o aumento na concentração de álcool pode levar a um aumento na taxa da reação, desde que a cinética dependesse da concentração deste reagente. Neste sentido, uma vez que no presente esquema reacional não existe solvente inerte, quando

a concentração de álcool não contribuir na taxa de reação, o que se esperava é um efeito de diluição do outro reagente, diminuindo sua concentração e justificando a queda na conversão (SANTOS, 2009).

Neste contexto, temos de fato um balanço de forças entre aspectos termodinâmicos e cinéticos no presente trabalho. Para a reação e unidade experimental proposta neste estudo, os melhores resultados em função da relação óleo:álcool indicam razões de 1:30. SANTOS (2009) observou este mesmo efeito para o sistema não catalítico, onde naquele trabalho os melhores resultados foram encontrados em razões molares de 1:40.

4.7 Efeito da Reutilização do catalisador

LIU *et al.* (2007) testaram a metanólise à 120°C durante 8 h com hidrotalcita calcinada à 500°C, encontrando queda da conversão a partir do 2º ciclo (de 90,5% para 64,7%), a qual se manteve constante nos 4 ciclos seguintes. No presente trabalho, as hidrotalcitas foram recuperadas e reutilizadas em testes operacionais. A Figura 30 apresenta duas curvas cinéticas onde as hidrotalcitas foram reutilizadas. A conversão para as mesmas condições reacionais decresce menos de 10%, pois a conversão manteve-se praticamente constante. Ressalta-se que cada ponto experimental nestas curvas é um experimento independente.

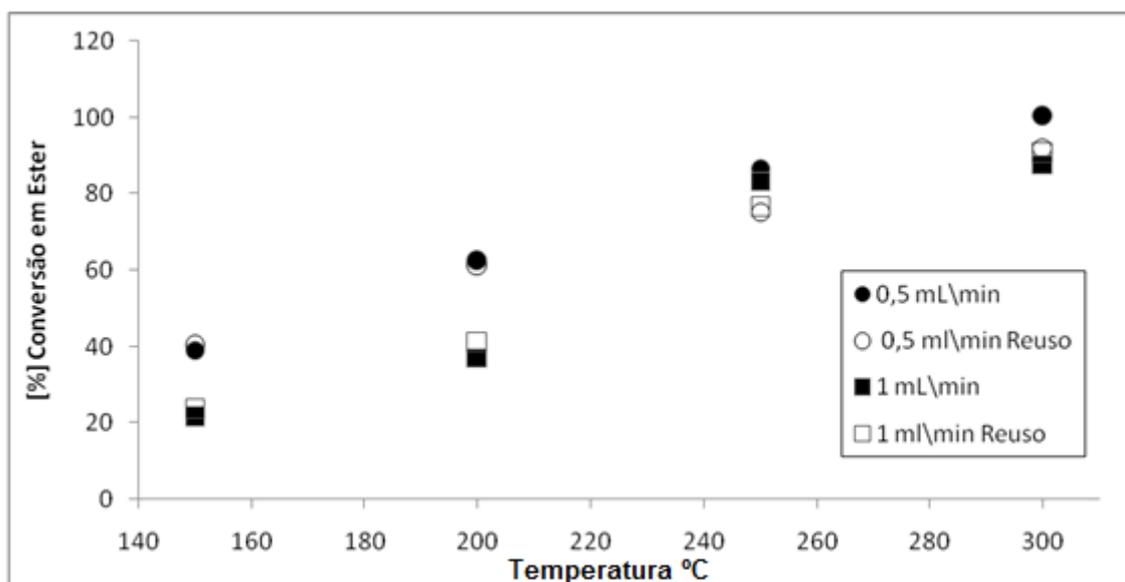


Figura 30: Estudo da reutilização do catalisador. (A) vazão de 0,5 mL/min) (B) vazão de 1,0 mL/min, a uma pressão de 150 bar.

4.8 Efeito do álcool

DEMIRBAS (2006) define a transesterificação como uma reação de um triglicerídeo com um álcool, podendo ou não ocorrer na presença de um catalisador. Segundo FREEDMAN *et al.* (1986), a composição química do álcool também interfere na reação de transesterificação, o processo ocorre preferencialmente com álcoois de baixo peso molecular ou constituídos por cadeias alquílicas menores, tais como metanol e etanol. Convencionalmente a produção de biodiesel metílico está mais consolidada em virtude das características físico-químicas do metanol, que apresenta cadeia mais curta e maior polaridade, assim como pela maior facilidade na separação das fases do produto da reação de transesterificação (LIMA *et al.*, 2007). Todavia, vêm sendo desenvolvidas várias pesquisas para a produção de biodiesel empregando o etanol como agente transesterificante, uma vez que possui várias vantagens ambientais, pois, ao contrário do metanol, o etanol é derivado da biomassa e é biodegradável (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

No presente trabalho, comparou-se o emprego de metanol e etanol em condições de processo similares. A Figura 31 apresenta os resultados destes testes, de onde pode ser observado melhores conversões empregando o metanol do que o etanol.

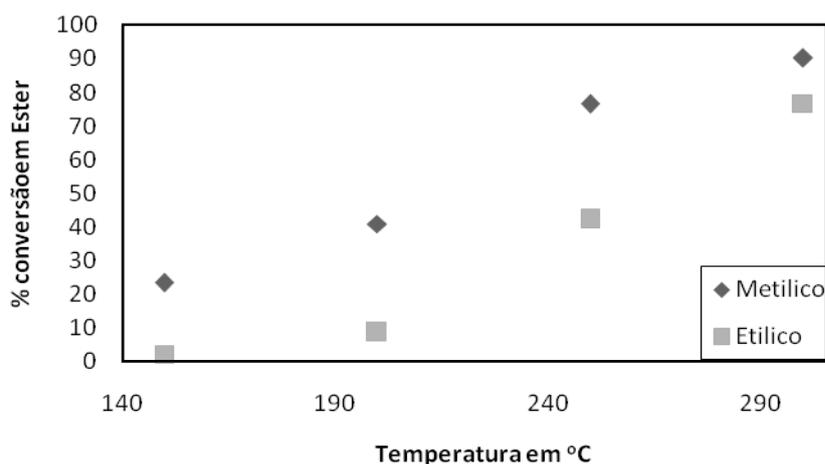


Figura 31. Efeito da utilização de metanol e etanol sobre o rendimento da reação de síntese de biodiesel em meio supercrítico empregando hidrotalcitas como catalisadores.

4.9 Efeito da Efetividade

A cinética possui uma fundamental importância no desenvolvimento de processos, tendo em vista que prevê comportamento de reações em particulares, podendo pensar até em

aumento de escala de produção passando de bancada para uma unidade piloto. A determinação dos parâmetros cinéticos geralmente é realizada em modo batelada, e com sistemas homogêneos, coletados em estado estacionário em sistemas contínuos (FOGLER, 1999). Vários são os fatores que interferem na cinética de uma reação, dentre eles podemos citar: concentração dos reagentes, condições físicas (temperatura e pressão) e propriedades do solvente (polaridade, viscosidade) (SILVA, 2008).

Trabalhos referentes à cinética de transesterificação de óleos vegetais em modo batelada são reportados na literatura, onde vários modelos matemáticos foram propostos para modelagem dos dados experimentais (DARNOKO e CHERYAN, 2000; MARTINEZ *et al.*, 2005; MARTINEZ *et al.*, 2006). Modelos propostos com o intuito de avaliar o efeito das variáveis já citadas anteriormente. Geralmente é proposto um modelo de segunda ordem para as três reações reversíveis apresentando-se como um mecanismo satisfatório.

WANG *et al.* (2007)b utilizaram a teoria do estado de transição para representar o efeito da pressão sobre os parâmetros cinéticos da transesterificação supercrítica. No trabalho de WANG *et al.* (2007)b a pressão não tem efeito significativo sobre o rendimento da reação, sugerindo que o volume parcial molar não assume valores a serem considerados. Um aspecto importante diz respeito ao período pelo qual o catalisador permanece ativo no meio reacional

A Figura 32 apresenta os dados de conversão em ésteres metílicos na temperatura de 250°C, durante 46 horas de reação e 1 mL/min de fluxo com uma razão molar óleo:metanol de 1:30.

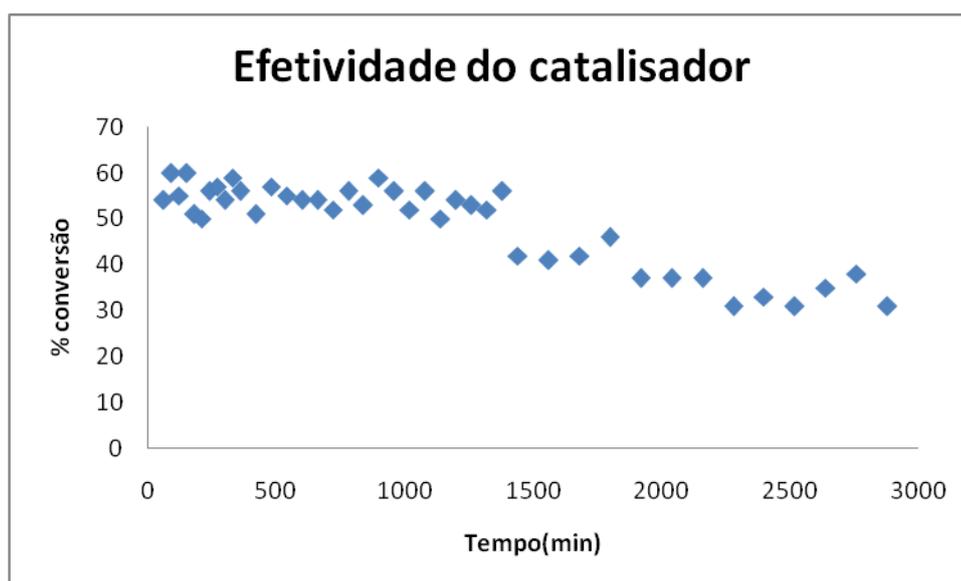


Figure 32: Estudo da efetividade do catalisador para longos tempos de reação a temperatura de 250°C, durante 46 horas de reação, 1 mL/min de vazão, razão molar óleo:metanol de 1:30..

Como pode ser verificado na figura acima o catalisador demonstrou uma adequada estabilidade durante as primeiras 24 horas de operação do reator contínuo, havendo posteriormente uma queda nas conversões. Para averiguar uma possível perda de massa do leito catalítico durante as 46 horas de operação da unidade experimental, foi realizado um teste de absorção atômica, equipamento modelo aa100 da Perkin-Elmer disponível no Laboratório de Estudos Ambientais do ITP/Unit para identificar possíveis traços de alumínio e magnésio no meio reacional. Os resultados indicaram não haver presença destes dois metais na amostra, sugerindo que o leito catalítico ficou intacto quanto a sua massa durante todo o experimento.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1. Conclusão

O presente trabalho esteve focado na produção de biodiesel empregando hidrotalcitas como catalisador heterogêneo, num processo contínuo e empregando alcoóis pressurizados (sub e supercríticos), enfatizando os efeitos das variáveis de processo como efeito de temperatura, pressão, razão molar, fluxo volumétrico da mistura de reagentes. A partir da consecução deste trabalho, as seguintes conclusões podem ser traçadas

- ✓ A unidade reacional montada para produção de biodiesel com catalisadores heterogêneos em meio contínuo supercrítico mostrou-se confiável e reprodutível para o estudo proposto e para futuras investigações envolvendo distintos alcoóis e catalisadores;
- ✓ A partir de experimentos onde foi adicionado um leito de esferas de vidro no início de um reator tubular não catalítico, concluiu-se que agitação/turbulência do meio reacional contribuem para uma maior conversão da reação em ésteres;
- ✓ A hidrotalcita conforma preparada neste trabalho é eficaz para a reação, uma vez que mesmo com um tempo de residência mínimo, o catalisador contribuiu para a conversão em ésteres;
- ✓ A temperatura é uma das variáveis que contribuem mais fortemente na conversão em ésteres da reação. Dentro da faixa experimental investigada, observou-se um contínuo incremento na quantidade de ésteres formada e, desta forma pode-se concluir que mesmo que tenha havido a ocorrência de degradação térmica, esta quantidade foi menor do que o incremento proporcionado pelo aumento da temperatura;
- ✓ No tocante à razão molar óleo:álcool, observou-se um ponto de máximo na conversão em ésteres dentro da faixa investigada (1:30), sugerindo haver uma forte relação entre as regiões onde os regime cinético e termodinâmico são predominantes no sistema;

- ✓ O fluxo volumétrico da mistura reacional que está diretamente ligado ao tempo de residência desta mistura dentro do reator apresentou um efeito bastante interessante onde o fluxo de 1 mL/min indicou a maior conversão em ésteres. Menores ou maiores fluxos estudados resultaram em menores conversões. Uma vez que neste trabalho está sendo apresentada a conversão em ésteres da reação e não a conversão total dos triglicerídeos, tal fato pode ser atribuído a uma possível degradação térmica dos ésteres em maiores tempos de contato entre a mistura reacional e o leito catalítico;
- ✓ O tipo de álcool utilizado na reação tem influência direta na conversão em ésteres do processo, onde melhores resultados foram obtidos com metanol do que com etanol;
- ✓ Os testes em contínuo para 46 horas indicaram que nas primeiras 24 horas, o catalisador permaneceu estável, propiciando o mesmo nível de conversão em ésteres. A partir deste período, observou-se um pequeno decréscimo na conversão.
- ✓ Por fim, a partir dos resultados obtidos cabe concluir que o sistema desenvolvido (emprego de catalisador heterogêneo em reator tubular contínuo a alta pressão) é uma tecnologia promissora, principalmente quando se considera os pequenos tempos de residência investigados do trabalho, tipicamente menores do que 10 minutos.

5.2. Sugestões

Diante dos resultados encontrados, sugere-se para trabalhos futuros os seguintes temas:

- Modelagem cinética da reação de transesterificação para melhor entendimento do processo;
- Modelagem fenomenológica do reator tubular contemplando etapas de escoamento em leito poroso e com fluidos compressíveis;
- Estudo do comportamento de fases do meio reacional, contemplando a descrição da densidade da mistura para poder determinar com precisão o tempo de residência da mistura reacional no leito catalítico;
- Adicionar gás ao processo e investigar se o mesmo melhora o processo de catálise heterogênea em modo contínuo supercrítico;

- Investigar outros catalisadores heterogêneos;
- Acompanhar a produção de monoglicerídeos e diglicerídeos durante a reação em meio contínuo supercrítico, bem como acompanhar quimicamente possíveis produtos paralelos oriundos de reações de craqueamento;
- Estudar o reciclo dos reagentes, buscando melhorar a mistura do meio reacional;
- Investigar processos/tecnologias acopladas na saída do reator para permitir a separação do glicerol do meio reacional.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANITESCU, G.; DESHPANDE, A.; TAVLARIDES, L. L. Integrated technology for supercritical biodiesel production and power cogeneration, *Energy & Fuels*, v. 22, p. 1391-1399, 2008.

ANP: Agência Nacional de Petróleo. www.anp.gov.br. Acessado em Abril de 2010.

BARAKOS, N.; PASIAS, S.; PAPAYANNAKOS, N., Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst. *Bioresource Technology*, v. 99, pp. 5037-5042, 2008.

BOURNAY L., CASANAVE D., DELFORT B., HILLION G. , CHODORGE J.A., New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalysis Today*, n.106 190–192, 2005.

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

CAO, W.; HAN, H.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel*, 84, p. 347–351, 2005.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F. and VACCARI, A., “Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications”, *Catalysis Today*, v. 11, pp. 173-301,1991.

CHANG, H. M.; LIAO, H. F.; LEE, C. C.; SHIEH, C. J., Optimized synthesis of lipase-catalyzed biodiesel by Novozym 435. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. v. 80, pp. 307-312, 2005.

CHEN, M. I. B; EGUCHI, M.; KUDO, T.; SHRESTHA S.; Cobalto: Efeitos dos Promotores Alcalinos, Campinas, SP, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzyme*. 16, 2001.

- CHEN, Y.; XIAO, B.; CHANG, J.; FU, Y.; LV, P.; WANG, X., Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reactor. *Energy Conversion and Management*, v. 50, pp. 668-673, 2009.
- CHUAYPLOD, P.; TRAKARNPRUK, W., Transesterification of rice bran oil with methanol catalyzed by Mg(Al)La hydrotalcites and metal/MgAl oxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, pp. 4177-4183, 2009.
- CLIMENT, M.J.; CORMA, A.; IBORRA, S.; Activated hydrotalcites as catalysts for the synthesis of chalcones of pharmaceutical interest. *Journal of Catalysis*. 221p. 474–482, 2004.
- CORMA, A.; HAMID, S. B. A.; IBORRA, S.; Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. *Journal of Catalysis*, 234, p. 340–347, 2005
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. *Química nova*, Vol. 21, No 3, p. 300-311. 1998
- DARNOKO, D., CHERYAN, M. Kinetics of palm oil: Trasesterification in a Batch Reactor. *JAACS*, v. 77, pp.1263-1266, 2000.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide. *Energy Conversion and Management*, v.48, pp.937-941, 2007.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy: Conversion & Management*, v. 43, pp. 2349-2356, 2002.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oil via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods, *Progress in Energy and Combustion Science*, 31, p. 466-487, 2005.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and Biodiesel fuel characteristics. *Energy Conversion & Management*, v.47, pp.2271-2282, 2006.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and Biodiesel fuel characteristics. *Energy Conversion & Management*, v.47, pp.2271-2282, 2006.
- DEMIRBAS, A. Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic SCF conditions, *Bioresourde Technology*, 99, p. 1125-1130, 2008.
- DEMIRBAS, A., "Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review". *Applied Energy* 86, p. S108-S117, 2009

- DI SERIO, B.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, M.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E., Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, pp. 3009-3014, 2006.
- DI SERIO, M.; COZZOLINO, M.; GIORDANO, M.; From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 46, No. 20, p. 6379-6384, 2007
- DIBLITZ, K., NOWECK, K., SCHIEFLER, J., BRASCH, A WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM. WO Patent 96/23727. Ago. 8, 1996.
- FACIOLI, N.L.; GONÇALVES, L. A. G.; Modificação por via enzimática da composição triglicéridica do óleo de piqui (Caryocar brasiliense Camb) . *Quimica Nova*, 21, 16, 1998.
- FOGLER, H. SCOTT. Elements of chemical reaction engineering. 3º edição, Prentice Hall, New Jersey, 1999.
- FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R.O., PRYDE, E.H., Transesterification kinetics of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63, 1375–1380, 1986.
- GAO, L.; TENG, G.; LV, J.; XIAO, G., Biodiesel synthesis catalyzed by the KF/Ca-Mg-Al hydrotalcite base catalyst. *Energy Fuels*, v. 24, pp. 646-651, 2010.
- GERPEN, JON VAN. Biodiesel processing and production. *Fuel Process Tech*, 86, 1097-1107, 2005.
- HAN, S., HOU, W., ZHANG, C., SUN, D., HUANG, X., WANG, G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, v.94, n.7, p.915, 1998.
- HE, H., TAO, W., ZHU, S. Continuous production of biodiesel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Energy Fuels*, v.86, pp.442-447, 2007.
- HEGEL, P., MABE, G., PEREDA, S., ZABALOY, M.S., BRIGNOLE, E.A. Phase equilibria of near critical CO₂ + propane mixtures with fixed oils in the LV, LL and LLV region. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.37, pp. 316-322, 2006.
- HEGEL, P.; MABE, G.; PEREDA, S.; BRIGNOLE, E. A. Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol, *Industrial Engineering Chemical Research*, 46, p. 6360-6365, 2007.
- HSIEH L. S.; KUMAR U.; WU J.C.S. Continuous production of biodiesel in a packed-bed reactor using shell–core structural Ca(C₃H₇O₃)₂/CaCO₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal* 158 250–256. 2010

- KAMATH, P.V., THERESE H.A., GOPALAKRISHNAN, J. *Journal of Solid States Chemistry*, v.128, p38, 1997.
- KATADA N.; HATANAKA T.; OTA M.; YAMADA K.; OKUMURA K.; NIWA M. Biodiesel production using heteropoly acid-derived solid acid catalyst $H_4PNbW_{11}O_{40}/WO_3-Nb_2O_5$. *Applied Catalysis A: General* 363, 164–168. 2009
- KELKAR, C. P., SCHUTZ, A. A., CULLO, L. A ARISTECH Chemical corporation. pittsburgh, pa. united states patent 5,507,980. abr. 16, 1996.
- KIM, H.; KANG, B.; KIM, M.; PARK, Y.M.; KIM, D.; LEE, J.; LEE, K. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today* 93–95 (2004) 315–320.
- KUSDIANA, D., SAKA, S. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, v.80, pp. 225-231, 2001a.
- KUSDIANA, D., SAKA, S. Effetes of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Techonology*, v.91, pp.289-295, 2004b.
- KUSDIANA, D., SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to Biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*, v.80, pp. 693-698, 2001b.
- KUSDIANA, D., SAKA, S. Methyl Esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol. *Journal of chemical Engineering of Japan*, v.34, pp.383-387, 2001c.
- KUSDIANA, D., SAKA, S. Two-Step preparation for Catalyst-free biodiesel fuel production. *Applied Biochemistry and Biotechnonology*, v.113, pp.781-791, 2004a.
- KUSDIANA, D.; SAKA, S.. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, 80, 225-231, 2000.
- LAUDANI, C. G.; HABULIN, M.; KNEZ, Z.; DELLA PORTA, G.; REVERCHON, E., Immobilized lípase-mediated long-chain fatty acid esterification in dense carbon dioxide: bench-scale packed-bed reactor study. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 41, pp. 74-81, 2006.
- LEE D.W.; PARK Y. M.; LEE K. Y. Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel Synthesis. *Catal Surv Asia*.DOI 10.1007/s10563-009-9068-6. 2009
- LI, N. W.; ZONG, M. H.; WU, H., Highly efficient transformation of waste oil to biodiesel by immobilized lipase from *Penicillium expansum*. *Process Biochemistry*, v. 44, 685-688, 2009.

- LIMA, J. R. O., SILVA, R. B., SILVA, C. C. M., SANTOS, L. S. S., SANTOS JR. J.R., MOURA, E.M., MOURA, C.V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya Sp.*) obtido por via etanólica. *Quim. Nova*, Vol. 30, pp.600-603, 2007.
- LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN JR., J. G.; Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts . *Applied Catalysis A: General*. 331, p. 138–148, 2007.
- LUKIC, I.; KRSTIC, J.; JOVANOVIC, D.; SKALA, D.; Alumina/sílica supported K_2CO_3 as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil. *Bioresource Technology*, v. 100, pp. 4690-4696, 2009.
- MA, F., HANNA, M. Biodiesel production : a review, *Bioresource Technology*, v.70, pp.1-15, 1999.
- MACARIO, A.; GIORDANO, G.; ONIDA, B.; COCINA, D.; TAGARELLI, A.; GIUFFRÈ, A. M., Biodiesel production process by homogeneous/heterogenous catalytic system using an acid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 378, pp. 160-168, 2010.
- MACLEOD, C. S.; HARVEY, A. P.; LEE, A. F.; WILSON, K., Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, v. 135, pp. 63-70, 2008.
- MADRAS, G., KOLLURU, C., KUMAR, R. Synthesis of Biodiesel in supercritical fluids, *Fuel*, 83, p. 2029-2033, 2004.
- MARTINEZ, M., VICENTE, G., ARACIL, J. Kinetics of *Brassica carinata* oil methanolysis. *Energy & Fuels*, v.20, pp.1722-1726, 2006.
- MARTINEZ, M., VICENTE, G., ARACIL, J., ESTEBAN, A. Kinetics of Sunflower oil methanolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, pp. 5447-5454, 2005.
- MCNEFF, C. V.; MCNEFF, L. C.; YAN, B.; NOWLAN, D. T.; RASMUSSEN, M.; GYBERG, A.; KROHN, B.; FEDIE, R. L.; HOYE, T. R. A continuous catalytic system for biodiesel production. V. 343, P. 39-48, 2008.
- MIYATA, S. The Syntheses of Hydrotalcite-like Compounds and their Structures and Physico-Chemical Properties – I: The systems Mg^{2+} - Al^{3+} - NO_3^- , Mg^{2+} - Al^{3+} - Cl^- , Mg^{2+} - Al^{3+} - ClO_4^- , Ni^{2+} - Al^{3+} - Cl^- and Zn^{2+} - Al^{3+} - Cl^- . *Clays and Clay Minerals*, v.28, p.369-375, 1975.

MYIATA, S.; KUMURA, T.; HATTORI, H. and TANABE, K., *Nippon Kagaku Zasshi*, v. 92, pp. 514. 1971.

Ndiaye P. M.; Cálculo de Propriedades Termodinâmicas de Soluções Poliméricas Através de Modelos Baseados no Formalismo da Equação de Estado SAFT; Tese de Doutorado, EQ/UFRJ, 2004

OBALOVÁ, L.; JIRÁTOVÁ, K.; KOVANDA, F.; VALASKOVÁ, M.; BALABÁNOVÁ, M. and PACULTOVÁ, K., “Structure-activity relationship in the N₂O decomposition over Ni-(Mg)-Al and Ni-(Mg)-Mn mixed oxide prepared from hydrotalcite-like precursors”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 248, pp. 210-219, 2006.

OLIVEIRA, L.G, Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis. *Energy & Fuels* 20, 2262-2265, 2006.

OLSBYE, U., AKPORIAYE, D., RYTTER, E., RONNEKLEIV, M., TANGSTAD, E. On the stability of mixed M²⁺/M³⁺ oxides. *Applied Catalysis A: General*, v.224, n.1-2, p.39-49, 2002.

OOKUBO, A., OOI, K., HAYASHI, H. Preparation and phosphate ion-exchange properties of a hydrotalcite-like compound. *Langmuir Table of Contents*, v.9, n.5, p.418-1422, Maio 1993.

REICHLE, W. T. Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals. *Journal of Catalysis*, v.94, n.2, p.547-557, Agosto 1986.

REICHLE, W.T., 1986, “Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite)”, *Solid State Ionics*, v. 22, p. 135-141.

RENNEMANN F., *Untersuchung Zur Protonenmobilitat in Synthetischen Hydrotalkiten*. Hannover, Tese (Doutorado), UNICAMP, Campinas , São Paulo, 1997.

RODRIGUES, A.C.C.; Henriques, C.A and Monterio, J.L.F., 2003, “Influence of Ni content in physico-chemical characteristics of Ni, Mg, Al-hydrotalcite like compounds”, *Materials Research*, v. 4, pp. 563-568.

RODRIGUES, A.C.C.; HENRIQUES, C.A. and MONTEIRO, J.L.F., 2004, “Efeito do método de incorporação de metais divalentes nas características dos compostos tipo hidrotalcita”, *Actas XIX Simpósio Iberoamericano de Catálisis*, pp. 4165-4172, Yucatán-México.

- ROSA, C. D.; OLIVEIRA, D. ; OLIVEIRA, J. V.; The role of organic solvent amount in the lipase-catalyzed biodiesel production. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* ahead of print, pp. 0-0. Epub 26-Fev-2010. ISSN 0101-2061.
- SAKA, S.; KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel*, 80, p. 225-231, 2001.
- SANTOS W. L.; Produção não Catalítica de Biodiesel Etílico em Meio Supercrítico Contínuo Com e Sem Cossolvente. Dissertação de mestrado, Programa de pós graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju-Sergipe, (2009)
- SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 9, n. 1, p.199-210, 1998.
- SHARMA, R.; CHISTI, Y.; BANERJEE, U.C. Production, purification, characterization and applications of lipases. *Biotechnology advances*, v.19, p. 627-662, 2001.
- SHEN, J., KOBE, J. M., CHEN, Y., DUMESIC, J. A.; Synthesis and surface acid/base properties of magnesium-aluminum mixed oxides obtained from hydrotalcites, *Langmuir*, 10, p. 3902-3908, 1994.
- SILVA, C. C. C. M.; Produção De Biodiesel a Partir do Óleo de Soja Utilizando Hidrotalcita como Catalisador; Tese de Mestrado, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.
- SILVA, C., WESCHENFELDER, T.A., ROVANI, S., CORAZZA, F.C., CORAZZA, M.L., DARIVA, C., OLIVEIRA, J.V. Continuous production of fatty ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 46, pp.5304-5309, 2007.
- SRIVASTAVA, A., PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 4, pp. 111-133, 2000.
- SRIVASTAVA, S.; MADRAS, G.; MODAK, J. Esterification of myristic acid in supercritical carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 27, p. 55-64, 2003.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. *Química Nova*, Vol. 30, No. 3, p. 667-676, 2007.
- VARMA, M. N.; MADRAS, G. Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids, *Industrial Engineering Chemical Research*, 46, p. 1-6, 2007.

VIEITEZ, I., SILVA, C., BORGES, G. R., CORAZZA, F. C., OLIVEIRA, J. V., GROMPONE, M. A., JACHMANIÁN, I. Continuous Production of Soybean Biodiesel in Supercritical Ethanol–Water Mixtures, *Energy & Fuels*, 22, p. 2805-2809, 2008.

VIEITEZ, I., SILVA, C.; ALCKMIN, I.; BORGES, G. R., CORAZZA, F. C., OLIVEIRA, J. V., GROMPONE, M. A., JACHMANIÁN, I. Effect of Temperature on the Continuous Synthesis of Soybean Esters under Supercritical Ethanol, *Energy & Fuels*, 23, p. 558-563, 2009.

WANG, C. W., ZHOU, J F., CHEN, W., WANG, W. G., WU, Y. X., ZHANG, J. F., CHI, R. A., YING, W. Y. Effect of Weak Acids as a Catalyst on the Transesterification of soybean Oil in Supercritical Methanol. *Energy & Fuels*, v. 22, pp. 3479-3483, 2008.

WANG, L., HE, H., XIE, Z., YANG, J., ZHU, S. Transesterification of the crude oil of rapessed with NaOH in supercritical and subcritical methanol. *Fuel Processing Technology*, v.88, pp.477-481, 2007a.

WANG, L., TANG, Z., XU, W., YANG, J. Catalytic transesterification of crude rapeseed oil by liquid organic amine and co-catalyst in supercritical methanol. *Catalysis Communications*, v.8, pp. 1511-1515, 2007b.

WANG, L., YANG, J. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not supercritical and subcritical methanol. *Fuel*, v.86, pp. 328-333, 2007.

WARABI, Y., KUSDIANA, D., SAKA, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology*, v. 91, pp. 283-287, 2004.

WEN Z.;YU X.;TU S. T.;YAN J.;DAHLQUIST E.; Intensification of biodiesel synthesis using zigzag micro-channel reactors, *Bioresource Technology* 100, 3054–3060, 2009

YIN J.Z.; XIAO M.; WANG A.Q.; XIU Z. L., Synthesis of biodiesel from soybean oil by coupling catalysis with subcritical methanol. *Energy Conversion and Management* v. 49, p. 3512–3516, 2008.

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

ZHANG, G., HATTORI, H., TANABE, K. Aldol addition of acetone, catalyzed by solid base catalysts: magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide, lanthanum (III) oxide and zirconium oxide. *Applied Catalysis A: General*, v.36,p.189-197, 1988.