UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Neyda de la Caridad Om Tapanes

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE PINHÃO MANSO (JATROPHA CURCAS LIN): ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL

Donato Alexandre Gomes Aranda D. Sc. José Walkimar de Mesquita Carneiro D. Sc.

Rio de Janeiro – RJ/Brasil Abril de 2008

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE PINHÃO MANSO (JATROPHA CURCAS LIN): ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL

Neyda de la Caridad Om Tapanes

Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor.

Orientadores: Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda Prof. Dr. José Walkimar de Mesquita Carneiro

> Rio de Janeiro, RJ – Brasil Abril de 2008

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE PINHÃO MANSO (*JATROPHA CURCAS* LIN) ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL

Neyda de la Caridad Om Tapanes

Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor.

Aprovada por:

Douteto Alexandre Son Arabe Orientado

Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda

Jusé Wah my gle Mlanu Orien Prof. Dr. José Walkimar de Mesquita Carneiro

Prof. Dr. Luis Antonio d'Ávila

Prof^a. Dr^a. Suely Pereira Freitas

Dr. Robson Souza Monteiro

Dr. Dílson Cardoso

N u fr In

Dr. Marcos de Freitas Sugaya

Rio de Janeiro, RJ – Brasil Abril de 2008

Tapanes, Neyda de la C. Om

Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de pinhão manso (jatropha curcas lin) estudo teórico e experimental / Neyda de la C. Om Tapanes – Rio de Janeiro – 2008. Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química – EQ – 2008.

XV, 204 f.:il

Orientadores: Prof. Dr. Donato A. G. Aranda

Prof. Dr. José Walkimar de Mesquita Carneiro.

1. Transesterificação do óleo do Pinhão manso. 2. Catalisadores Homogêneos e Heterogêneos. 3. Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. I. Aranda, Donato Alexandre Gomes (Orientador), de Mesquita Carneiro, José Walkimar (Orientador). II. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de pinhão manso (jatropha curcas lin) estudo teórico e experimental.

RESUMO

TAPANES, Neyda de la C. Om. **Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de pinhão manso (Jatropha curcas Lin) estudo teórico e experimental.** Orientadores: Donato Gomes Aranda, EQ/UFRJ e José Walkimar de Mesquita Carneiro, IQ/UFF. Rio de Janeiro, 2008. Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

Óleos vegetais provenientes de diversas oleaginosas têm sido testados com sucesso na produção de biodiesel. O Pinhão manso é uma espécie com variadas aplicações e um elevado potencial. O óleo proveniente destas sementes representa seu produto de maior valor, com propriedades como: baixa acidez, boa estabilidade à oxidação e excelentes propriedades de fluidez a baixa temperatura. No presente trabalho foi estudada a reação de transesterificação básica do óleo de Pinhão Manso para produzir biodiesel, utilizando catalisadores homogêneos e heterogêneos, mediante métodos experimentais e teóricos. A metodologia experimental foi realizada através de um planejamento de experimentos, e a metodologia teórica através da aplicação de cálculos quânticos. Os resultados teóricos demonstraram que a reação homogênea estudada ocorre mediante o mecanismo da reação proposto por Freedman and Schuchardt (três etapas e formação de um único intermediário tetraédrico), sendo a etapa controladora a quebra do intermediário tetraédrico (Etapa 2). O estudo cinético e a determinação das condições operacionais que maximizam o rendimento foram realizados mediante o planejamento de experimentos, variando: a concentração do catalisador, a razão molar álcool/óleo, o tempo de reação e o álcool utilizado: metanol ou etanol. Ambos os estudos: teóricos e experimentais demonstraram que a reação com etanol é mais lenta que a reação com metanol, devido à menor velocidade de formação do ânion etóxido (na pré-etapa do mecanismo). O estudo da reação de transesterificação heterogênea utilizando catalisadores tipo hidrotalcita Mg/Al, demonstrou que ocorre o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson (LHHW) sendo a etapa controladora a reação química. Os resultados cinéticos indicaram que não existem diferenças significativas entre a utilização de metanol ou etanol na transesterificação. Este resultado sugere que o efeito que afetava a formação do etóxido na catálise homogênea, foi eliminado com a utilização da catálise heterogênea. A temperatura de calcinação do catalisador é um fator significativo na conversão final da reação heterogênea, resultando o catalisador calcinado a 400°C o de maior efetividade, obtendo-se aos 60 minutos de reação, conversões superiores a 94%.

ABSTRACT

TAPANES, Neyda de la C. Om. Biodiesel production starting from the transesterification of the Jatropha oil (*Jatropha curcas* L.) theoretical and experimental study. Guiding: Donato Gomes Aranda, EQ/UFRJ and José Walkimar de Mesquita Carneiro, IQ/UFF. Rio de Janeiro, 2008. Dissertation (Doctor's degree in Technology of Chemical and Biochemical Processes).

Vegetables oil from several oleaginous has been used successfully to produce biodiesel. Jatropha curcas is a multipurpose species with many attributes and considerable energetic potential. The oil from the seeds is potentially the most valuable end product, with properties like: low acidity, good oxidation stability and excellent cold properties. In this paper, the reaction of alkali-catalyzed transesterification of jatropha oil to biodiesel using homogeneous and heterogeneous base catalysts was studied, by experimental and theoretical methods. The experimental methodology was based in experimental design and theoretical methodology in applications of quantum calculations. The theoretical result demonstrated that the reaction mechanism of homogeneous transesterifications is the proposed by Freedman and Schuchardt (three steps and formation of only one tetrahedral intermediate), being the rate-determining step the break of the tetrahedral intermediate (step 2). The kinetic studies and optimization of reactions were development with experimental design, varying the catalyst concentration, the alcohol/oil ratio, the reaction time and alcohol used: methanol or ethanol. The experimental and theoretical kinetic studies demonstrated that the reaction of ethanol is more slowly that methanol due to the low rate of formation of anion ethoxide (pre-step). The heterogeneous study demonstrates that Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson mechanism (LHHW) being the rate-determining step the chemical reaction. The results indicated that, from kinetic point of view, there is not difference between yield of reactions with methanol and ethanol. This result suggests that the effect which affected the formation of ethoxide in the homogeneous catalyses was removed with the application of heterogeneous catalyses. The thermal treatment of catalyst is the important factor to the yield of heterogeneous reaction; calcined Mg-Al hydrotalcite at 400°C was found the most effective catalyst for the transesterification of jatropha oil, obtaining at 60 minutes of reaction, conversion of jatropha oil over of 94%.

DEDICATORIA

Dedico esta tese ao meu esposo Rodolfo, a meu filho Rodolfito que está a caminho e aos meus queridos pais Roberto e Neyda.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar aos meus orientadores Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda e Dr. José Walkimar de Mesquita Carneiro pela dedicação em solucionar todas as dificuldades encontradas no decorrer da elaboração desta tese. Agradeço principalmente pela contribuição científica e profissional, pois sei que estas serão as precursoras da minha carreira.

Agradeço em especial, ao meu esposo Rodolfo Salazar Perez, meu grande amor, por todos os momentos de felicidade que me tem proporcionado desde que chego a minha vida, pelo apoio e acima de tudo pela paciência com que me ensinou a ser paciente e atingir os meus sonos. A você todo o meu amor.

Aos meus pais, por ter me dado todo o amor e apoio que precisei sempre, por confiar em min nos momentos de distancias e por acreditar em meu futuro. Por ser o meu suporte espiritual desde pequena. Em fim pelos momentos lindos que dieram à minha vida, inclusive nos momentos de maiores dificultades (que não foram poucos) e que compartimos conjuntamente com o meu irmão Robertico.

A minha irmã de coração Yordanka, pela paciência, pelo carinho, por se mostrar através destes anos que é uma pessoa muito especial.

A Olga Bernario do INMETRO, que tem sido como uma mãe para min, e terme apoiado nos momentos dificis e felizes de mi vida, desde minha chegada a este país.

A minha grande amiga Márcia Castoldi, pela amizade incondicional e aos colegas, técnicos, mestrandos e alunos do GREENTEC – Laboratório de Tecnologias Verdes, que além de me receberem com muito carinho me ajudaram na execução de análises técnicas utilizadas nesta tese, em especial a Luciana, Reinaldo, Alex, Carla, Leo, Cristiane, Pedrito, Tommy e Richard. Aos amigos do Ceinpet em Cuba, em especial a Valia Loginopoulo, Alberto Cavado, Rita Torriente, Gisel Chenard e David Iraola, pessoas que tenho sempre no meu coração.

À CNPq pelo apoio financeiro. Enfim, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Fábricas de biodiesel instaladas e em construção nos Estados Unidos	
Figura 2.2. Plantas de produção de biodiesel em operação e previstas - Fevereiro/2008	
Figura 2.3. Variação da temperatura da terra: 1000-2100	
Figura 2.4. Projeção da mudança da temperatura na superfície terrestre	
Figura 2.5. Reação total de transesterificação.	31
Figura 2.6. Reação por etapas da reação de transesterificação.	
Figura 2.7. Diagrama de blocos do processo de transesterificação por batelada	
Figura 2.8. Reação de esterificação	
Figura 2.9. Mecanismo de craqueamento de triglicerídeos	
Figura 2.10. Diagrama de blocos do processo H-BIO típico em refinaria de petróleo	
Figura 3.1. Produção de matérias primas por região	
Figura 3.2. Folhas, flores e fruto do pinhão manso.	
Figura 3.3. Amadurecimento do fruto de pinhão manso	
Figura 3.4. Amendoa e Sementes do pinhão manso	
Figura 3.5. Plantações em Cuba em regiões de seca (300-400 mm chuva/ano	
Figura 3.6. Principais aplicações do pinhão manso	
Figura 4.1 Posicionamento relativo da estrutura de equilíbrio (G) e do estado de transição (E)	
Figura 4.2. Diagrama da combinação orbitais HOMO e LUMO	67
Figura 5.1.Mecanismo 1 de reação da catálise básica homogênea sugeridos por Ma e Meher, 1998 e 2004, respectivamente	71
Figura 5.2. Mecanismo 2 para a reação da catálise básica homogênea sugerido por Freedman e Schuchardt, 1	1984 e
1998, respectivamente.	
Figura 5.3. Reação de saponificação dos ésteres.	
Figura 5.4: Comparação da quantidade de catalisador para a transesterificação de: (a) óleo refinado; (b) óleo em fritura	
Figura 5.5. Sistema reacional utilizado nas reações.	
Figura 5.6. Geometria ótima do Intermediário 1 para o Monoglicerídeo Palmítico 1	
Figura 5.7. Geometria ótima do Intermediário 1 para o Monoglicerídeo Palmítico 2	
Figura 5.8. Densidade de carga dos oxigênios dos Monoglicerídeos Palmíticos 1 e 2	
Figura 5.9 Estrutura otimizada de Monoglicerídeo Palmítico 1 e 2	107
Figura 5.10. Estrutura otimizada de Monoglicerídeo Oléico 1 e 2	107
Figura 5.11 Estrutura otimizada de Monoglicerídeo Linoléico 1 e 2	108
Figura 5.12. Diagrama de energia da reação Monoglicerídeo Palmítico 1 com metanol	110
Figura 5.13. Energias em função do progresso da etapa 1 da reação	
Figura 5.14. Estrutura e densidade de carga do complexo inicial (Distância O-C = 3,4 Å)	111
Figura 5.15 Densidade de carga do intermediário tetraédrico e dos produtos da reação	112
Figura 5.16 Simulação quântica da reação da Etapa 2	112
Figura 5.17 Simulação quântica da etapa 3	113
Figura 5.18 Reação monoglicerídeo palmítico 1 com etanol	
Figura 5.19. Reação entre monoglicerídeo oléico 1 com metanol	114
Figura 5.20. Reação monoglicerídeo oléico 1 com etanol	114
Figura 5.21. Reação monoglicerídeo linoléico 1 com metanol	114
Figura 5.22. Reação monoglicerídeo linoléico 1 com etanol	115
Figura 5.23. Energias de ativação das pré-etapas a) reação com metanol b) reação com etanol	116
Figura 5.24 Energias dos orbitais HOMO e LUMO dos glicerídeos e álcoois	117
Figura 5.25. Estrutura espacial dos orbitais da interação entre o monoglicerídeo palmítico e o metóxido. a)	
interação entre orbital HOMO do monoglicerídeo e o LUMO do metóxido b) Interação entre o or	bital
HOMO do metóxido e LUMO do monoglicerídeo	
Figura 6.1. Representação esquemática de um composto do tipo hidrotalcita	124
Figura 6.2. Estrutura lamelar das hidrotalcitas Mg/Al	
Figura 6.3. Esquema de decomposição de materiais do tipo hidrotalcita	
Figura 6.4. Mecanismo de reação heterogênea, proposto por LHHW	
Figura 6.5. Mecanismo de reação heterogênea, proposto por Eley-Rideal	
Figura 6.6. Esquema de decomposição da hidrotalcita utilizada.	145
Figura 6.7. Reator PARR modelo 4842. Sistema reacional utilizado nas transesterificações com catalisador heterogêneo	146
Figura 6.8. Fluxograma de recuperação do catalisador.	
Figura 6.9. Localização dos ânions carbonatos proposta por Costantino et al. (2008)	
i igaia 6.7. 200anzação aos amons carbonatos proposta por Costantino et al. (2000)	107

Figura 6.10. Clusters testados para a hidrotalcita calcinada a 200°C.	168
Figura 6.11. Parâmetros geométricos do cluster da hidrotalcita calcinada a 200°C	169
Figura 6.12. Energia e parâmetros geométricos do cluster da hidrotalcita calcinada a 400°C	170
Figura 6.13. Adsorção do metanol e etanol sobre o magnésio das hidrotalcitas calcinadas a 200°C e 400°C. a)	
metanol e etanol na superfície de hidrotalcita calcinada a 200°C b) metanol e etanol na superfície de	
hidrotalcita calcinada a 400°C	176
Figura 6.14. Comparação entre as simetrias dos orbitais de fronteira dos reagentes adsorvidos na superfície de	
hidrotalcita 200°C	179

LISTA DE GRAFICOS

Gráfico 2.1. Produção de Biodiesel nos países membros da União Européia ('000 ton)	
Gráfico 2.2. Variações do preço do petróleo	. 11
Gráfico 2.3. Concentração de gás carbônico na atmosfera	. 19
Grafico 2.4. Emisões: Diesel X Biodiesel	. 23
Gráfico 2.5. Impactos do uso de biodiesel e suas misturas com diesel sobre o aumento das emissões de NOx em	
motores	
Gráfico 3.1. Cromatograma: Ácidos graxos presentes na amostra do óleo de pinhão manso	. 50
Gráfico 5.1. Comparação entre os rendimentos previstos e observados nos modelos das reações com metanol	. 90
Gráfico 5.2. Comparação entre os rendimentos previstos e observados nos modelos das reações com etanol	. 90
Gráfico 5.3. Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para os modelos das reações catalisadas pelos	
alcóxidos	. 91
Gráfico 5.4. Superfície de resposta da transesterificação do óleo de pinhão manso com metanol (cat metóxido de	
sódio).	. 91
Gráfico 5.5. Superfície de resposta da transesterificação do óleo de pinhão manso com etanol (cat. etóxido de	
sódio).	. 92
Gráfico 5.6. Concentração dos ésteres alquílicos formados durante a transesterificação do óleo de pinhão manso a	
50°C. Razão molar de 9, e 0,8 % de catalisador a) KOH b) NaOCH ₃	. 94
Gráfico 5.7. Variação da concentração dos reagentes, intermediários e produtos durante a transesterificação do	
óleo de pinhão manso à temperatura de 50°C. Razão molar de 9, e 0,8 % de metóxido de sódio como	
catalisador a)metanol b)etanol	. 94
Gráfico 5.8. Cinética da reação de óleo de pinhão manso com hidróxido de potássio a)metanol b) etanol	95
Gráfico 5.9. Cinética da reação de óleo de pinhão manso com metóxido de sódio a)metanol b) etanol	
Gráfico 6.1. Decomposição de materiais do tipo hidrotalcita Mg-Al de acordo com Reichle (1985)	
Gráfico 6.2. Características térmicas de hidrotalcitas Mg-Al-CO ₃ ²⁻ (taxa de aquecimento = 10°/min)	128
Gráfico 6.3. Análises termogravimétrica (a) e termodiferencial (b) das hidrotalcitas com razões molares Al/(Al +	120
Mg) iguais a (A) 0,25 e (B) 0,33	130
Gráfico 6.4. Espectro de DRX para a hidrotalcita de razão x= 0,33.	
Gráfico 6.5. Análise termogravimétrica da hidrotalcita x = 0,33	
Gráfico 6.6. Quantificação do TPD-CO ₂	
Gráfico 6.7. Comparação entre os rendimentos previstos e observados nos modelos das reações com metanol	
Gráfico 6.8. Comparação entre os rendimentos previstos e observados nos modelos das reações com etanol	131
Gráfico 6.9. Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para os modelos das reações catalisadas por Ht a 400°C a) Metanol b) Etanol	150
	132
Gráfico 6.10. Superfície de resposta da transesterificação do óleo de pinhão manso com metanol, utilizando	150
catalisador Ht a 400°C.	152
Gráfico 6.11. Superfície de resposta da transesterificação do óleo de pinhão manso com etanol, utilizando	1.50
catalisador hidrotalcita calcinada a 400°C.	
Gráfico 6.12. Curvas de avanço da reação de transesterificação de óleo de pinhão manso com metanol	
Gráfico 6.13. Curvas de avanço da reação de transesterificação de óleo de pinhão manso com etanol	
Gráfico 6.14. Constantes cinéticas k de cada etapa a) Mecanismo Eley Rideal b) Mecanismo LHHW com metanol.	
Gráfico 6.15. Constantes cinéticas k de cada etapa a) Mecanismo Eley Rideal b) Mecanismo LHHW com etanol	161
Gráfico 6.16. Correlação entre as constantes cinéticas k e a conversão da reação de transesterificação do óleo com	
metanol.	162
Gráfico 6.17. Correlação entre as constantes cinéticas k e a conversão da reação de transesterificação do óleo com	
etanol.	162
Gráfico 6.18. Reutilização do catalisador de Ht a 400°C na transesterificação do óleo de pinhão manso com	
metanol	164
Gráfico 6.19. Energia dos orbitais HOMO-LUMO (eV) para os reagentes envolvidos na reação, utilizando como	
superfícies catalíticas as Ht calcinadas a 200°C e 400 °C.	177
Gráfico 6.20. Deltas de energia (eV) entre os orbitais HOMO do metanol e LUMO das reações catalisadas por	
hidrotalcitas calcinadas a 200°C e 400 °C.	177
Gráfico 6.21. Energia dos intermediários formados conforme o mecanismo de reação assumido para as reações	
catalisadas com hidrotalcita calcinada a 400°C a) Mecanismo LHHW b) Mecanismo Eley Rideal	179

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Especificações de Biodiesel B100 (Portaria ANP Nº 42/2004)	
Tabela 2.2. Preços dos principais óleo vegetais no mercado brasileiro.	27
Tabela 3.1. Produtividade de oleaginosas no Brasil e indicadores de rendimento.	40
Tabela 3.2. Análises físico-químicas de várias variedades de óleo de pinhão manso	47
Tabela 3.3. Características físico – químicas da amostra do óleo de pinhão manso	50
Tabela 5.1: Rendimentos dos catalisadores básicos	81
Tabela 5.2. Matriz de experimentos de catálise homogênea	86
Tabela 5.3 Condições experimentais da transesterificação de óleo de pinhão manso com metanol e etanol (cat. homogêneo)	87
Tabela 5.4. Reações de óleo de pinhão manso com metanol, com o catalisador hidróxido de potássio e metilato de sódio.	
Tabela 5.5. Reações de óleo de pinhão manso com etanol, com o catalisador hidróxido de potássio e etilato de sódio.	88
Tabela 5.6. Parâmetros dos modelos com significância estatística para as reações com metanol e etanol	89
Tabela 5.7. Modelos com os parâmetros de significância estatística	
Tabela 5.8. Resultados da conversão da transesterificação do óleo de pinhão manso, a temperatura de 50°C. Razão molar de 9, e 0,8 % catalisada com KOH e NaOCH ₃	
Tabela 5.9. Resultados da cinética da transesterificação do óleo de pinhão manso aplicando o método diferencial	
Tabela 5.10. Compostos químicos modelos para o estudo teórico da transesterificação de óleo de pinhão manso	99
Tabela 5.11 Energias das estruturas ótimas do Intermediário 1 do Monoglicerídeo Palmítico 1 e 2	
Tabela 5.12. Distância da ligação entre o oxigênio do glicerol e o carbono do éster	. 104
Tabela 5.13. Energias das estruturas otimizadas dos monoglicerídeos em estudo.	
Tabela 5.14 Energias das estruturas otimizadas dos álcoois e alcóxidos	
Tabela 5.15. Energias das estruturas otimizadas dos Intermediários metílicos	. 108
Tabela 5.16. Energias das estruturas otimizadas dos Intermediários etílicos	. 108
Tabela 5.17. Energias das estruturas otimizadas dos ésteres metílicos e etílicos (biodiesel)	. 109
Tabela 5.18. Energias das estruturas otimizadas do glicerol e do ânion.	
Tabela 5.19. Determinação da Energia de Ativação de cada etapa (Ea)	
Tabela 6.1. Força Motriz	
Tabela 6.2. Determinação do Termo de adsorção geral: $(1+K_AP_A+K_BP_B+K_RP_R+K_SP_S+K_TP_T)^n$. 135
Tabela 6.3. Fator Cinético (f _c)	. 135
Tabela 6.4. Expoente de adsorção (n)	
Tabela 6.5. Características da hidrotalcita utilizada	
Tabela 6.6. Resultados da Fluorescência de RX.	. 141
Tabela 6.7. Quantificação do TPD-CO ₂ em moles CO ₂ /gcat	
Tabela 6.8. Matriz de experimentos de catálise heterogênea.	
Tabela 6.9. Condições experimentais da transesterificação de óleo de pinhão manso com metanol e etanol (cat. heterogêneo)	
Tabela 6.10. Resultados da conversão da transesterificação heterogênea de óleo de pinhão manso com metanol e etanol	
Tabela 6.11. Parâmetros dos modelos com significância estatística para as reações com metanol e etanol	
	. 150
Tabela 6.13. Resultados experimentais do estudo cinético com metanol	
Tabela 6.15. Equações das constantes k ₁ , k ₂ , k ₃ , k ₄ , k ₅ e k ₆ para cada modelo assumido	
Tabela 6.16. Resultados do estudo cinético da transesterificação do óleo de pinhão manso com metanol	
Tabela 6.17. Resultados do estudo cinético da transesterificação do óleo de pinhão manso com etanol	
Tabela 6.18. Condições reacionais de reutilização dos catalisadores	
Tabela 6.19. Resultados da reutilização dos catalisadores.	. 103
Tabela 6.20. Transesterificação do monoglicerídeo com metanol segundo os mecanismos de reação de LHHW e	172
Eley Rideal.	
Tabela 6.21. Energia das moléculas adsorvidas nas superfícies estudadas (a.u.)	
Tabela 6.22. Energia de adsorção sobre catalisador calcinado a 200°C	174
Tabela 6.23. Energia de adsorção sobre catalisador calcinado a 400°C	100
Tabela 6.25. Energia de dessorção sobre catalisador calcinado a 200°C	101
Taucia 0.23. Energia de dessorção sobre catansador carcillado à 400 C	. 161

SUMÁRIO

CAPITULO 1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Justificativa	1
1.2 Objetivos geral e específicos	3
1.3. Estrutura do trabalho	
CAPITULO 2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	
2.1 Biodiesel	6
2.1.1 Contexto histórico	6
2.1.1.1 Biodiesel no mundo	
2.1.1.2 Biodiesel no Brasil	
2.1.2. Definição	
2.1.3 Especificações	
2.1.4 Aplicações. Vantagens e Desvantagens	
2.1.5 Aspectos ambientais, tecnológicos, sociais e econômicos	
2.1.5.1 Aspecto ambiental	
2.1.5.2 Aspecto tecnológico	
2.1.5.3 Aspecto social	
2.1.5.4 Aspecto econômico	
2.1.6 Matérias-primas	
2.1.7 Subprodutos	
2.1.7.1 Glicerina	
2.1.7.2 Tortas e farelos	. 29
2.2 Processos de produção de biodiesel	. 29
2.2.1 Transesterificação	
2.2.2 Esterificação	. 33
2.2.3 Craqueamento	. 34
2.2.4 Microemulsões	. 35
2.2.5 Outras tecnologias	
CAPITULO 3. ÓLEO DO PINHÃO MANSO	39
3.1 Pinhão manso (Jatropha curcas Lin)	
3.1.1 Planta de Pinhão manso (<i>Jatropha curcas</i> Lin)	
3.2.2 Óleo de Pinhão manso	. 46
3.2.3 Pinhão manso no mundo	
3.2 Caracterização físico-química das amostras de óleo de pinhão manso utilizadas	
CAPÍTULO 4. MÉTODOS EXPERIMETAIS E TEÓRICOS	52
4.1 Métodos experimentais	
4.1.1 Conceitos	
4.1.2 Tipos de Planejamento	
4.1.3 Variável resposta	. 56
4.2 Métodos teóricos	
4.2.1 Métodos de Mecânica Molecular (MM)	
4.2.2 Métodos Quânticos	
4.2.2.1 Métodos semi-empíricos	
4.2.2.2 Métodos <i>ab initio</i>	
4.2.2.3 Métodos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	
4.2.4 Considerações finais na seleção do método de modelagem	
4.3. Fundamentos teóricos para o estudo cinético	. 65

4.3.1 Estado de transição. Energia de Ativação	65
4.3.2 Teoria dos orbitais moleculares	66
CAPITULO 5. CATÁLISE HOMOGÊNEA	69
5.1 Introdução	69
5.2. Catalisadores homogêneos básicos	
5.2.1 Catalisadores homogêneos	
5.2.2 Mecanismo e cinética de reação	
5.3 Transesterificação básica homogênea dos óleos vegetais	
5.3.1 Influência dos principais parâmetros operacionais	
5.3.1.1 Qualidade da matéria-prima	
5.3.1.2 Relação molar álcool/óleo e tipo de álcool	
5.3.1.3 Tipo e concentração do catalisador	
5.3.1.4 Tempo de reação	
5.3.1.5 Temperatura	
5.4 Estudo experimental da transesterificação básica do óleo de pinhão manso	
5.4.1 Metodologia	
5.4.1.1 Materiais	
5.4.1.2 Reações de transesterificação	
5.4.1.3 Planejamento de experimentos	
5.4.2 Resultados e Discussão	
5.4.2.1 Estudo Cinético	
5.5 Estudo quântico da transesterificação básica homogênea dos óleos vegetais	
5.5.1 Metodologia	
5.5.1.1 Estudo do mecanismo e a cinética da reação	
5.5.2 Resultados e Discussão	
5.5.2.1 Definição do Mecanismo de reação	
5.5.2.2 Estudo da cinética da reação de transesterificação dos glicer	
, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	
5.5.2.3 Orbitais de Fronteira	117
CAPITULO 6. CATÁLISE HETEROGÊNEA	119
6.1 Introdução	119
6.2. Catalisadores heterogêneos básicos	120
6.2.1 Aspectos estruturais de materiais do tipo hidrotalcita	122
6.2.1.1 Basicidade superficial dos materiais do tipo hidrotalcita	126
6.2.2 Decomposição térmica de materiais do tipo hidrotalcita	127
6.2.3 Mecanismo e cinética de reação	
6.3 Transesterificação básica heterogênea dos óleos vegetais	136
6.4 Estudo experimental da transesterificação básica do óleo de pinhão manso	
6.4.1 Metodologia	139
6.4.1.1 Materiais	139
6.4.1.2 Caracterização dos catalisadores utilizados	139
6.4.1.3 Calcinação dos catalisadores utilizados	144
6.4.1.4 Reações de transesterificação	146
6.4.1.5 Planejamento de experimentos	147
6.4.2 Resultados e Discussão	
6.4.2.1 Estudo Cinético	153
6.4.2.2 Reutilização dos catalisadores	162
6.5 Estudo quântico da transesterificação básica heterogênea dos óleos vegetais	
6.5.1 Metodologia	

6.5.1.1 Seleção dos clusters das superfícies catalítica	is e dos reagentes
modelos	165
6.5.1.2 Adsorção de reagentes	171
6.5.1.3 Reação Química	171
6.5.1.4 Dessorção dos produtos	172
6.5.2 Resultados e Discussão	
6.5.2.1 Adsorção dos reagentes	173
6.5.2.2 Reação Química	176
6.5.2.3 Dessorção dos produtos	180
CAPITULO 7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	
7.1 Conclusões	
7.2 Sugestões	191
DEFEDENCIAS	102

CAPITULO 1. INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

Desde o surgimento do movimento ambientalista e, principalmente, após a crise do petróleo da década de 1970, vem-se discutindo alternativas energéticas em substituição às fontes de origem fóssil. Nesse sentido foi criado o Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL), com o objetivo de incentivar a produção e o consumo de álcool como combustível no Brasil. Da mesma forma, a produção e o consumo de biodiesel no Brasil foram determinados por meio da Medida Provisória nº. 214/2004, convertida na Lei nº. 11.097/05. Essa lei, contida no Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), pode ser considerada como um marco na história do biodiesel no Brasil, uma vez que é a partir dela que o biodiesel encontra sustentáculo jurídico na legislação brasileira.

A principal diretriz do programa é implantar um modelo de energia sustentável, a partir da produção e uso do biodiesel obtido de diversas fontes oleaginosas, que promova a inclusão social, garantindo preços competitivos, produto de qualidade e abastecimento. De acordo com o PNPB, a partir de janeiro de 2008 tornou-se obrigatório adicionar 2% de biodiesel ao óleo diesel comercializado em todo país [¹], e já foi publicada no Diário Oficial da União a decisão tomada pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) de aumentar a 3% a partir do dia 1º de julho de 2008.

Existe a oportunidade da utilização de diferentes sementes oleaginosas para a produção de biodiesel devido à variedade de sementes encontradas nas diversas regiões do país.

No Brasil, não obstante a soja seja a oleaginosa em que se detenha maior conhecimento e experiência, em escala industrial de produção, existem, ainda, problemas no âmbito tecnológico:

• Estabilidade à oxidação, inferior a outras oleaginosas como a mamona e a palma [²]

 Teor de fósforo, que pode potencializar a formação de sabões e ácidos graxos, responsáveis pelo entupimento dos filtros e depósitos em injetores de motores. [²].

Embora o governo tenha lançado um programa de incentivo ao plantio de mamona, se considera que a mamona é uma parte importante do projeto, mas não a cultura prioritária ou exclusiva no programa. Assim, os produtores estão na busca de alternativas à mamona, e uma das mais procuradas e promissoras oleaginosas do Brasil é o pinhão manso, que devido às suas características singulares e vantagens em relação à mamona, vem ganhando força como alternativa. [3]

Algumas das vantagens do pinhão manso em relação a outras oleaginosas são [3]:

- O pinhão manso pode ser cultivado desde o nível do mar até em altitudes superiores a 1000
 m, adaptando-se tanto nos terrenos de encosta, áridos, como em solos úmidos.
- Produz bem em terras de pouca fertilidade.
- É uma planta perene.
- Sua colheita se estende por cerca de seis meses.
- É uma planta socialmente correta, pois sua colheita é manual, e temos no Brasil milhões de trabalhadores sem qualificação profissional.
- Ecologicamente correta, não usa agrotóxicos, ao menos por enquanto.
- Alta produção por ha., cerca de 6.000 quilos de semente com aproximadamente 2.000 litros de óleo.

Ainda, o conhecimento sobre a potencialidade desta oleaginosa é incipiente, precisando de muitas pesquisas para o seu aproveitamento.

Atualmente, a produção de biodiesel em escala industrial resulta de um processo catalítico homogêneo em que a transesterificação do óleo vegetal é realizada na presença de catalisador básico e excesso de álcool. Ao final do processo, o meio reacional é constituído pelos ésteres alquílicos (biodiesel), glicerina, o álcool em excesso e o catalisador. O emprego de um

processo catalítico heterogêneo poderia facilitar a separação do biocombustível do meio reacional e, em princípio, permitir a reutilização do catalisador.

O foco do presente trabalho é desenvolver e aperfeiçoar uma metodologia para produzir biodiesel a partir de transesterificação de óleo de pinhão manso, tendo em vista os princípios norteadores do Programa Nacional do Biodiesel, elaborado pelo Ministério da Ciência & Tecnologia, em conjunto com a ANP, pretendendo viabilizar a produção e utilização do biodiesel como combustível para motores diesel. Para que isso seja possível é necessário, além de ter as condições de processo apropriadas, selecionar adequadamente os catalisadores a serem utilizados, baseados em estudos experimentais e teóricos da reação de transesterificação.

1.2 Objetivos geral e específicos

O objetivo geral desta tese de doutorado é definir e aperfeiçoar a metodologia para a produção de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) a partir da transesterificação do óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas* Lin) por catálise básica homogênea e heterogênea.

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em:

- Avaliar o óleo de pinhão manso, quanto às características físico-químicas e de composição estrutural, para determinar sua potencialidade para produzir biodiesel.
- Desenvolver a metodologia e definir os parâmetros de operação em escala de laboratório para a produção de biodiesel a partir do processo de transesterificação do óleo de pinhão manso, utilizando catalisadores homogêneos e heterogêneos.
- Realizar um estudo experimental e teórico da cinética e do mecanismo da reação de transesterificação para a produção de biodiesel, para definir o mecanismo e a etapa controladora da reação, permitindo interferir nela e maximizar a conversão final.
- Realizar simulações teóricas das reações, baseadas em métodos quânticos, para obter um embasamento teórico da reação e corroborar os resultados dos estudos cinético e empírico.

- Analisar as diferenças entre as reações de transesterificação do óleo utilizando metanol e etanol, avaliando a possibilidade de utilização do etanol desde os pontos de vista cinético e empírico.
- Estudar os materiais do tipo hidrotalcita, utilizados como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação, e a influência da temperatura de calcinação no rendimento final.

1.3. Estrutura do trabalho

Este trabalho é composto por sete capítulos, sumarizados a seguir:

- O Capítulo 1 apresenta a motivação que levou ao desenvolvimento deste trabalho, dada a necessidade de estudar combustíveis alternativos aos combustíveis fósseis, como o biodiesel, e obtê-los de uma oleaginosa de fácil colheita e alto rendimento de óleo.
 Além do mais, apresenta a justificativa e os objetivos gerais e específicos do trabalho.
- Capítulo 2: apresenta os fundamentos teóricos necessários para a realização deste trabalho, tais como, abordagem sobre o biodiesel, a definição e as especificações de qualidade, descrevendo ainda seus aspectos históricos, ambientais, tecnológicos, econômicos e sociais. A seguir, são apresentadas as matérias-primas freqüentemente utilizadas e os subprodutos obtidos no processo. As tecnologias utilizadas para a obtenção de biodiesel também estão descritas neste capítulo, enfatizando no processo de transesterificação, objetivo da tese.
- Capítulo 3. Descreve as características, origem e aplicações da planta do pinhão manso, além de enfatizar as características físico-químicas e estruturais do óleo do pinhão manso, que fazem dele uma matéria prima com grande potencial para produção de biodiesel.

- Capítulo 4: mostra conceitos relacionados aos métodos experimentais e teóricos utilizados: planejamento experimental e análise quântica, respectivamente. E como eles podem ser utilizados para melhorias no processo.
- Capítulo 5: descreve a metodologia utilizada e os resultados obtidos, experimentais e teóricos, na transesterificação básica homogênea do óleo de pinhão manso com metanol e etanol.
- Capítulo 6: descreve a metodologia utilizada e os resultados obtidos, experimentais e
 teóricos, na transesterificação básica heterogênea do óleo de pinhão manso com
 metanol e etanol, utilizando materiais do tipo hidrotalcita como catalisador da reação.
- Capítulo 7: apresenta as conclusões gerais obtidas, além de sugestões para futuros trabalhos que possam levar a um conhecimento cada vez maior do assunto.
- Capítulo 8: cita as diversas referências bibliográficas (livros, páginas da internet, artigos publicados em periódicos internacionais) utilizadas ao longo deste texto.

CAPITULO 2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

O presente capítulo apresenta uma revisão bibliográfica da literatura abordando o histórico, os aspectos ambientais, tecnológicos, sociais e econômicos relacionados ao biodiesel, assim como as definições, especificações, matérias primas utilizadas, subprodutos e processos de produção.

2.1 Biodiesel

2.1.1 Contexto histórico

Em 1895 o engenheiro franco-alemão, Rudolph Christian Carl Diesel, desenvolveu um motor com a intenção de que rodasse com uma diversa variedade de óleos vegetais. Ele mostrou sua invenção na Exposição Mundial de Paris, em 1900, usando óleo de amendoim como combustível. "O motor Diesel pode ser alimentado com óleo vegetal e ajudará consideravelmente o desenvolvimento da agricultura dos países que o usarão", disse o inventor [4]. remoto

Posteriormente, o motor por ele desenvolvido foi capitalizado pela indústria de petróleo que produziu um óleo sujo e grosso, mais barato que os outros combustíveis, e o denominou "óleo Diesel". A partir de então, diminuiu-se muito o interesse pelo uso de óleos vegetais como uma fonte de combustível. Com a abundância e o baixo custo dos derivados do petróleo, a idéia do biodiesel ficou hibernando durante anos. No entanto, em 1912, Rudolph Diesel fez a seguinte declaração sobre o uso de óleos vegetais em motores diesel: "O uso de óleos vegetais para combustíveis de motores hoje é insignificante, mas com o tempo vão se tornar tão importante quanto o petróleo e o carvão são atualmente" [5,6].

Foi na década de 70, devido aos dois grandes choques mundiais que elevaram o preço do petróleo, que se retomou o interesse pelos testes com óleo vegetal. Nos anos 80, com a nova queda do preço do petróleo, caiu outra vez o interesse pelo uso dos óleos de origem vegetal.

Nestas décadas mencionadas, as tentativas associadas à utilização dos óleos vegetais estiveram muito mais relacionadas com a obtenção de uma auto-suficiência de energia, ou com o esforço para superar as crises econômicas, do que com motivações ambientais.

Foi na década de 90, quando a poluição ambiental atingiu níveis preocupantes, e devido às pressões de grupos ambientalistas, que ocorreu a grande mudança da visão geral de desenvolvimento das gerações atuais, sem o comprometimento das futuras, surgindo o conceito de "Desenvolvimento Sustentável". No inicio do século XXI, agrava-se a situação ambiental, com a aparição de problemas tais como efeito estufa e chuva ácida. Os altos níveis de emissões de gases poluentes na atualidade, o aumento da demanda de derivados de petróleo, e conseqüentemente a alta de preço, além do fato de que o petróleo não é uma fonte renovável, têm estimulado o desenvolvimento de combustíveis alternativos.

Atualmente, a variante mais atraente entre os combustíveis alternativos resulta da produção do biodiesel, variante esta que será estudada com maior exatidão durante o percorrer da tese.

2.1.1.1 Biodiesel no mundo

Os biocombustíveis vêm sendo testados atualmente em várias partes do mundo. Países como Argentina, Estados Unidos, Malásia, Alemanha, França e Itália já produzem biodiesel comercialmente, estimulando o desenvolvimento em escala industrial.

No início dos anos 90, o processo de industrialização do biodiesel foi iniciado na Europa. Portanto, mesmo tendo sido desenvolvido no Brasil [⁷], o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel em grande escala é a Europa.

A União Européia produz biodiesel em escala comercial desde 1992, com capacidade instalada atual de cerca de sete milhões de toneladas [8]. O Gráfico 2.1 apresenta os valores da produção européia de biodiesel nos últimos 10 anos.

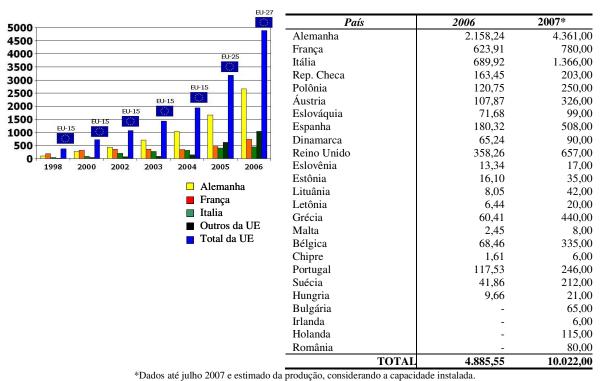


Gráfico 2.1. Produção de Biodiesel nos países membros da União Européia (mil ton) [8].

Os números expostos no Gráfico 2.1 demonstram um grande aumento na produção de biodiesel, apontando uma tendência para um crescimento ainda maior, considerando que atualmente a mistura obrigatória na união européia é de 2% de biodiesel, e que está previsto que em 2010 será de 5,75% podendo esta meta ser inclusive alterada para 6,5%, chegando a 8% em 2020 [8].

A Europa possui uma diretiva para 2010, de redução de 8% dos gases de efeito estufa com relação a 1990. Sabe-se que a queima de biodiesel de colza (principal matéria-prima na Europa) representa uma redução líquida de 65-70% das emissões de CO₂, quando comparado ao diesel de petróleo. Desse modo, uma substituição de 11,5 a 13% de todo o diesel por biodiesel atenderia a essa meta. Como esse número seria totalmente infactível, é então que se estabeleceu que pelo menos 5,75 % do consumo de energia na área de transporte seja proveniente de fontes renováveis.

Do ponto de vista industrial não seria impossível atingir a meta de 5,75% de biodiesel na mistura com diesel, prevista para o 2010 na União Européia. O problema é agrícola, pois para atender a essa produção seria necessária uma quantidade de hectares que a Europa não possui. O fato é que grupos alemães e outros, como suecos, estão sondando o mercado brasileiro. A Europa parece ser uma possibilidade concreta de negócio para o Brasil.

De acordo com números divulgados pelo European Biodiesel Board (EBB) em julho do ano 2007 [8], a União Européia duplicou a produção de biodiesel, depois de ter crescido 65% em 2006. De acordo com a EBB, existem 185 unidades de biodiesel produzindo no bloco europeu e outras 58 em construção. Em 2006, o ranking de países que mais produziram foi encabeçado pela Alemanha, seguido por França, Itália, Inglaterra e Áustria. Em 2007, as projeções indicam que a Itália ultrapassou a França e a Espanha desbancou a Áustria no quinto lugar [8]. A preocupação atual na União Européia é de que se desenvolvam medidas legislativas para organizar o mercado de biodiesel e garantir a meta de produção para 2010 e 2020.

Nos Estados Unidos, onde a maior parte do biodiesel utilizado é produzido a partir da soja, os estados de Minnesotta e Carolina do Norte aprovaram uma lei que obriga a mistura de 2% de biodiesel no óleo diesel desde 2002, porém a capacidade nacional está estimada entre 210 a 280 milhões de litros anuais [9]. Gradativamente o país vem dando mais atenção ao biocombustível, visando melhoras ambientais. A proporção que tem sido mais cogitada para a mistura tem sido 20%. O Programa Americano de Biodiesel é todo baseado em pequenos produtores e consumidores [9].

Nos Estados Unidos, foi estabelecida uma série de incentivos fiscais à produção e uso de biodiesel [9]. O *Job Creation Act* de 2004 prevê um crédito fiscal aos produtores de biodiesel de US\$ 1,00 por galão produzido, no caso de biodiesel oriundo de óleos virgens, bem como um crédito às distribuidoras e refinarias de US\$ 0,01 por galão para cada ponto percentual de biodiesel misturado ao óleo diesel mineral. Além disso, o *Energy Policy Act* de

2005 estabelece um crédito de US\$ 0,10 por galão de biodiesel produzido por pequenos produtores de biodiesel e óleos virgens, até o limite de 15 milhões de galões. Estes incentivos provocaram um salto na produção americana de 1,9 milhão de litros em 1999, para 950 milhões de litros em 2006 [⁹].

Nos EUA, o óleo de soja é a principal fonte, representando cerca de 79%. Óleo de milho, colza, mostarda, gordura animal e o óleo de fritura usado são responsáveis pelos outros 21%. De acordo com a National Biodiesel Board (NBB), associação que representa essa indústria nos Estados Unidos, existem 136 usinas em operação no país, com capacidade anual de 5,6 bilhões de litros. Outros 4,5 bilhões de litros poderão chegar ao mercado quando as 49 usinas em construção estiverem concluídas (Figura 2.1). Em todo o país existem mais de 2.000 pontos de vendas de biodiesel [10].

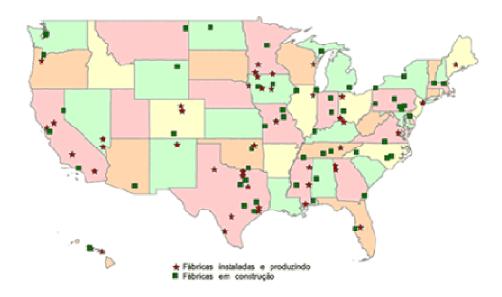


Figura 2.1. Fábricas de biodiesel instaladas e em construção nos Estados Unidos [10].

Iniciativas para a produção de biodiesel em escala comercial têm sido verificadas em outros países, como China, Nicarágua, Argentina e Índia. Outros países, como Japão, têm demonstrado grande interesse em importar biodiesel.

2.1.1.2 Biodiesel no Brasil

Durante quase meio século o Brasil desenvolveu pesquisas sobre biodiesel, promoveu iniciativas para usos em testes e foi um dos pioneiros ao registrar a primeira patente sobre o processo de produção deste combustível, em 1980.

Vários programas motivados pela alta no preço do petróleo foram lançados pelo Governo Federal como o Pró-diesel, em 1980, que usava inclusive "querosene vegetal" e o Programa de Óleos Vegetais – OVEG em 1983, no qual foi testada a utilização de biodiesel e misturas combustíveis. Embora tenham constatado a viabilidade técnica do biodiesel como combustível, esses programas foram paralisados devido ao impedimento da produção em escala industrial, pois os custos de produção do biocombustível eram elevados em relação ao diesel [11].

Entretanto, o petróleo passou a ter variações de preços (Gráfico 2.2) em virtude de questões geopolíticas, como a Guerra do Golfo, em 1991, a alta dos preços no mercado internacional, no início de 2000, as guerras do Afeganistão e Iraque, em 2002 e 2003, respectivamente, e atualmente, principalmente por causa do aumento da demanda e da escassez de reservas.

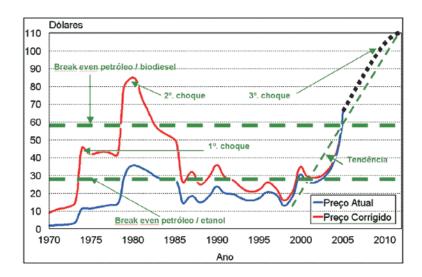


Gráfico 2.2. Variações do preço do petróleo.

Apesar das descobertas de reservas brasileiras, a produção de combustível diesel esteve sempre aquém do consumo, devido à estrutura do parque nacional de refino, o que estimula a busca

pela diversificação da matriz energética visando à segurança quanto à auto-suficiência e diminuição da poluição ambiental. A semelhança de propriedades entre diesel e biodiesel incentiva e cria expectativas otimistas quanto à sua produção.

Em 2002 o assunto voltou à agenda do governo e em seguida ocorreu uma seqüência de reuniões com o intuito de avaliar a inserção de biocombustível na matriz energética, sendo uma delas a criação de um grupo de trabalho para a implementação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel - PNPB (Comissão Executiva Interministerial e Grupo de Gestão) em 2003, e finalmente em 2004, a implementação do programa envolvendo 14 ministérios e vários centros de pesquisas e em 2005 alguns estados reestruturam suas redes de pesquisas [12,13]. O projeto tem recebido grande atenção por parte do grupo de trabalho do presidente Luís Inácio Lula da Silva, o qual faz parte do plano de ação do governo (2003-2010).

O PNPB é um programa interministerial do Governo Federal que objetiva a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como economicamente, da produção e uso do Biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda. Por meio deste, o Governo Federal organizou a cadeia produtiva, definiu as linhas de financiamento, estruturou a base tecnológica e editou o marco regulatório do novo combustível.

Em 2008 depois de passados três anos de implantação do programa nacional para o uso de biocombustíveis o Brasil já possui 60 empresas construídas, e mais de 80 empresas envolvidas em projetos que estão em fase de construção ou planejamento, com inclusão de mais de 30 mil agricultores no programa (Figura 2.2).

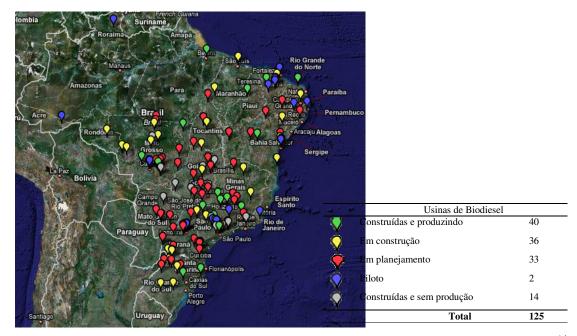


Figura 2.2. Plantas de produção de biodiesel em operação e previstas - Fevereiro/2008 [14].

No Brasil, a Lei do Biodiesel (Art.2°, §1° da LEI 11.097 de 13 de Janeiro de 2005) prevê a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de Biodiesel ao óleo diesel de 2% de 2008 a 2012, chegando à mistura de 5% (B5) até 2013, que pode ser antecipada para 2010 pelo Governo Federal, conforme divulgado pelo Plano Decenal de Expansão de Energia 2007/2016 [15,16].

O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) determinou a obrigatoriedade de compra de Biodiesel pelos produtores e importadores de óleo diesel mineral, Petrobrás e REFAP. Esta obrigatoriedade compreende o volume de Biodiesel produzido por empresas detentoras de projetos enquadrados nas exigências do Selo Combustível Social e comercializado através de leilões públicos promovidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Contudo, os mercados cativos de óleo diesel, tais como produtores de energia, empresas ferroviárias e outros consumidores industriais, poderão receber autorização para utilizar o Biodiesel em proporções de mistura com óleo diesel superiores a 2%.

A política de estimulação dos investimentos do programa tem acelerado a produção do biodiesel no país, e atualmente se encontram em planejamento e construção mais do dobro das usinas que estão produzindo, como pode ser constatado na Figura 2.2 [¹⁷]. Com a obrigatoriedade do B3 a partir de julho deste ano o consumo de biodiesel em 2008 aumentará em 25%, devendo alcançar mais de um bilhão de litros. No final de 2007 o MME informou que em abril ou maio seriam realizados novos leilões de biodiesel, onde deverá ser comercializado cerca de 570 milhões de litros, volume necessário para garantir a mistura de B3 de julho à dezembro [¹⁸].

A capacidade de produção das usinas autorizada pela ANP passa de 2,7 bilhões de litros, capacidade muito maior que o necessário para atender os 3% necessários para a mistura junto ao diesel. O aumento em 1% da mistura obrigatória fará com que a produção brasileira aumente em cerca de 190 milhões de litros no ano de 2008, alcançando a marca de um bilhão de litros [18].

2.1.2. Definição

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP através da lei nº 11097 de 13 de janeiro de 2005 (que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira) definiu o biodiesel como "Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil" [19]. Quimicamente, o biodiesel pode ser definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, preferencialmente ésteres metílicos e etílicos, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, que pode ser utilizado diretamente em motores de ignição por compressão (motores do ciclo diesel).

2.1.3 Especificações

Através da Portaria 255 de 15/09/03, a Agência Nacional do Petróleo – ANP estabeleceu as especificações iniciais para o biodiesel puro a ser adicionado ao óleo diesel automotivo para testes em frotas cativas ou para uso em processo industrial específico nos termos da Portaria ANP 240, de 25 de agosto de 2003. Posteriormente saiu a especificação definitiva para o biodiesel no Brasil, através da portaria número 42.

A especificação brasileira é similar à européia e americana, com alguma flexibilização para atender às características de matérias-primas nacionais.

Tabela 2.1. Especificações de Biodiesel B100 (Portaria ANP Nº 42/2004)

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	Limite	MÉTODO		
C. II. C. I Z. III. I Z. II.	CIVIDIDES	Emilie	ABNT NBR	ASTM D	ISO
Massa específica a 20°C	kg/m³	Anotar (5)	7148, 14065	1298	-
Viscosidade a 40°C	mm²/s	Anotsa (1)	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, max.	% volume	0,05	-	2709	-
Ponto de fulgor, min.	°C	100	14598	93	ISO/CD 3679
Destilação; 90% vol. recuperado, max.	°C	360 (4)	-	1160	-
Resíduo de carbono	% massa	0,10	-	4530	EN ISSO 10370
Cinzas sulfatadas, max.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total, max.	% massa	0,05	=	5453	EN ISO 14596
Sódio + Potássio, max.	mg/kg	10	-	-	EN 14108 EN 14109
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, max.	-	1	14359	130	EN ISSO 2160
Número de Cetano, mín		45	-	613	EN ISSO 5165
Ponto de entupimento de flitro, máx		(2)	14747	6371	-
Índice de acidez, max.	mg KOH/g	0,8	14448	664	EN 14104 (6)
Glicerina livre, max.	% massa	0,02	-	6584 (6) (7)	EN 14105 (6) (7) EN 14106 (6) (7)
Glicerina total, max.	% massa	0,38	1	6584 (6) (7)	EN 14105 (6) (7)
Monoglicerídeos, max.	% massa	1,00	1	6584 (6) (7)	EN 14105 (6) (7)
Diglicerídeos, max.	% massa	0,25	-	6584 (6) (7)	EN 14105 (6) (7)
Triglicerídeos, max.	% massa	0,25	-	6584 (6) (7)	EN 14105 (6) (7)
Metanol ou Etanol, max.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (6)
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín	Н	6	-	-	EN 14112 (6)

 $⁽¹⁾ A mistura \'oleo diesel/biodiesel utilizada dever\'a obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40°C constantes da especifica\'a\~o vigente da ANP de \'oleo diesel automotivo.$

⁽²⁾ A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento

de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

- (3) LII Límpido e isento de impurezas.
- (4) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.
- (5) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20°C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.
- (6) Os métodos referenciados demandam validação para as oleaginosas nacionais e rota de produção etílica.
- (7) Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triglicerídeos, glicerina livre e glicerina total de palmiste e coco. No caso de biodiesel oriundo de mamona deverão ser utilizados, enquanto não padronizada norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT para esta determinação, os métodos: do Centro de Pesquisas da Petrobrás CENPES constantes do ANEXO B para glicerina livre e total, mono e diglicerídeos, triglicerídeos.

2.1.4 Aplicações. Vantagens e Desvantagens.

O biodiesel pode ser usado puro ou em mistura com o óleo diesel em qualquer proporção como combustível em motores a combustão interna com ignição por compressão.

Possui aplicação singular quando em mistura com o óleo diesel de ultrabaixo teor de enxofre, porque confere a este melhores características de lubricidade. É visto como uma alternativa excelente o uso dos ésteres em adição de 5 a 8% para reconstituir essa lubricidade.

A experiência de utilização do biodiesel no mercado de combustíveis tem se dado em quatro níveis de concentração:

- · Puro (B100)
- · Misturas (B20 B30)
- · Aditivo (B5)
- · Aditivo de lubricidade (B2)

Além de combustível e lubrificante, o biodiesel possui outras aplicações: pode ser usado como óleo de limpeza para peças e máquinas, servir como solvente de tintas e adesivos químicos, ou ainda, no funcionamento de aquecedores, lanternas e fornos. O seu produto secundário da produção é a glicerina, que pode ser utilizada na indústria de cosméticos na forma de sabonetes, cremes, shampoos, hidratantes e produtos de limpeza, dentre outros [²⁰].

O biodiesel apresenta como características desvantajosas frente ao diesel mineral:

• Uma menor estabilidade oxidativa, decorrente das ligações insaturadas existentes nas cadeias carbônicas provenientes dos ácidos graxos, fato que pode comprometer a

armazenagem e utilização do biodiesel, porém pode ser superada pela utilização de aditivos que melhorem a conservação do éster.

- Um maior ponto de névoa, ou seja, maior temperatura inicial de cristalização do óleo, propriedade que está relacionada à fluidez do óleo e implica negativamente no bom funcionamento do filtro de combustível, bem como do sistema de alimentação do motor quando o mesmo é acionado sob baixas temperaturas. Esse inconveniente pode ser amenizado realizando-se um preaquecimento do óleo [21], e alternativamente, pelo uso de aditivos e da mistura biodiesel / diesel mineral.
- A combustão do biodiesel produz maior emissão de gases nitrogenados (NO_x), um dos responsáveis por provocar o fenômeno de chuva ácida e da destruição da camada de ozônio na estratosfera. Wang et al [22] sugeriram que o aumento nas emissões de NO_x (em torno de 11,60% em relação às emissões do diesel mineral) estaria relacionado às estruturas moleculares (comprimento da cadeia carbônica, quantidade de insaturações e de oxigênio presentes na molécula) dos ésteres que formam o biodiesel e ao aumento da pressão e da temperatura da câmara de combustão no momento de ignição no motor diesel. Atualmente há estudos em andamento visando reduzir a formação do NOx mediante o emprego de catalisadores adequados e a identificação da fonte ou propriedade que pode ser modificada para minimizar as emissões e a mudança do tempo de ignição do combustível, com a finalidade de alterar as condições de pressão e temperatura de modo a proporcionar menor formação de óxido de nitrogênio. Contudo, vários estudos apontam que com o uso de mistura B20, é possível obter o melhor trade-off entre a redução de emissões de particulados - de 47 %, em média, para o biodiesel puro - e um eventual aumento de emissões de NOx, de até 8 %, com o B100. De acordo com o National Renewable Energy Laboratory (EUA) a mistura B20 não representa aumenta de emissões de NOx [23,24].

- Um menor poder calórico do biodiesel, ou seja, menor quantidade de energia desenvolvida por unidade de massa pelo biodiesel quando ele é queimado. Entretanto, essa desvantagem frente ao diesel mineral é bastante pequena, na ordem de 5%, e como o biodiesel possui uma combustão mais completa, o consumo específico será equivalente ao do diesel mineral. [19]
 Em contrapartida, as vantagens do biodiesel frente ao diesel mineral são muitas [21], dentre as quais convém ressaltar as seguintes características:
- O biodiesel praticamente não contém enxofre (<0,001%) e é isento de compostos aromáticos [²²], proporcionando uma combustão mais limpa e sem formação de SO_x (gás que provoca a formação de chuva ácida) e de compostos cancerígenos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos).
- O biodiesel possui um maior ponto de fulgor (temperatura mínima na qual a mistura combustível-ar torna-se inflamável) que o diesel mineral [22], o que significa que o biodiesel não é inflamável nas condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, proporcionando maior segurança em sua utilização.
- A composição química homogênea e a presença de oxigênio (teor médio em torno de 11%) no biodiesel contribuem para uma combustão mais completa e eficiente em relação ao diesel mineral, o que implica numa diminuição nos principais resíduos material particulado (66%), hidrocarbonetos (45%) e monóxido de carbono, CO (47%) [19, 25, 26].
- O biodiesel possui um alto número de cetano (em torno ou maior do que 56, ou seja, 20% maior do que o diesel mineral), com consequente aumento no poder de auto-ignição e de combustão, aspecto que se reflete de modo especial na partida "à frio", no ruído do motor e no gradiente de pressão nos motores diesel [21].
- O biodiesel possui uma viscosidade apropriada para a queima nos motores diesel, aspecto que se reflete no mecanismo de atomização do jato de combustível (sistema de injeção) no processo de combustão [²²].

 O biodiesel é biodegradável, não tóxico e possui excelente capacidade lubrificante, proporcionando maior vida útil aos equipamentos dos motores diesel nos quais for empregado [²¹].

2.1.5 Aspectos ambientais, tecnológicos, sociais e econômicos.

Essas características do biodiesel são importantes quando analisamos certos aspectos que reforçam a necessidade de se viabilizar a introdução deste combustível na matriz energética brasileira.

2.1.5.1 Aspecto ambiental

Além da possibilidade de esgotamento, o uso de combustível fóssil apresenta graves problemas ambientais. A poluição do ar das grandes cidades é, provavelmente, o mais visível impacto da queima dos derivados de petróleo. Tal poluição é decorrente principalmente da emissão de gases tais como CO₂, CO, NO_x e SO_x [²⁷]

Nos últimos 250 anos a concentração de CO₂ atmosférico aumentou 31% (Gráfico 2.3), atingindo, provavelmente, o nível mais alto dos últimos 20 milhões de anos.

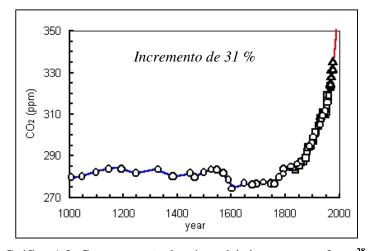


Gráfico 1.3. Concentração de gás carbônico na atmosfera [28]

O efeito da maior concentração desses gases na atmosfera é um agravamento do efeito estufa de forma que a temperatura média da Terra tende a aumentar trazendo graves conseqüências para a humanidade (Gráfico 2.4). Segundo relatório do Painel Intergovernamental sobre

Mudanças Climáticas, a temperatura média do planeta subirá de 1,8 a 4°C até 2100, provocando um aumento do nível dos oceanos, inundações e ondas de calor mais freqüentes. [29]

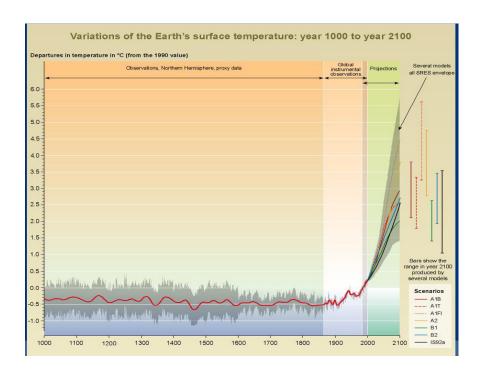


Figura 2.3. Variação da temperatura da terra: 1000-2100

As projeções das mudanças climáticas futuras (Figura 2.3) mostram que é previsto um aquecimento global no século 21, esperado como o maior na terra, sendo mais alto em latitudes norte, e menos intenso sobre o oceano sul e partes do norte do oceano Atlântico.

O IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) analisou as projeções em dois cenários B1 e A1B [30]. O primeiro descreve um mundo convergente com a mesma população global, com introdução de tecnologias eficientes limpas e renováveis. O segundo cenário descreve um mundo futuro do crescimento econômico muito rápido, com introdução rápida de novas e mais eficientes tecnologias, no sistema de energia com contrapeso através de todas as fontes (fontes fósseis intensivas e fontes de energia não-fósseis).

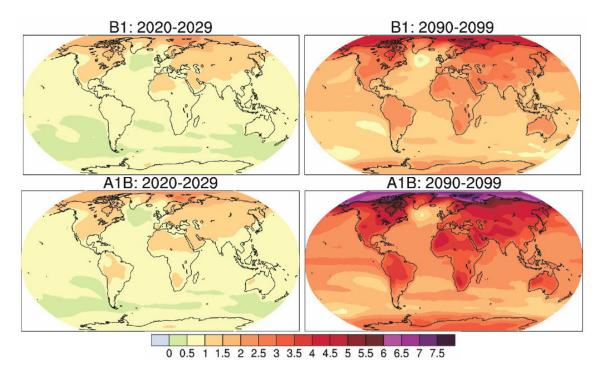


Figura 2.4. Projeção da mudança da temperatura na superfície terrestre [30]

A Figura 2.4 mostra como o crescimento econômico (provocado pelo consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo) apresenta um impacto significativo na qualidade do meio ambiente. A poluição do ar, as mudanças climáticas, os derramamentos de óleo e a geração de resíduos tóxicos são resultados do uso e da produção desses combustíveis.

No Brasil, o 4º relatório do IPCC revela os impactos causados pelas mudanças climáticas. No nordeste, as áreas semi-áridas e áridas vão sofrer uma redução dos recursos hídricos. A vegetação semi-árida provavelmente será substituída por uma vegetação típica da região árida. Nas florestas tropicais, é provável a ocorrência de extinção de espécies. Além disso, a recarga estimada dos lençóis freáticos irá diminuir dramaticamente em mais de 70% (comparado aos índices de 1961-1990 e previsões para década de 2050). As chuvas irão aumentar no sudeste com impacto direto na agricultura e no aumento da freqüência e da intensidade das inundações nas grandes cidades como Rio de Janeiro e São Paulo [31].

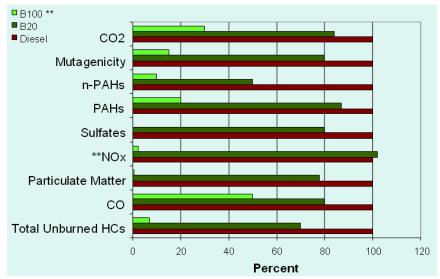
No futuro, o nível do mar, a variabilidade climática e os desastres provocados pelas mudanças climáticas devem ter impactos nos mangues. De 38 a 45% das plantas do cerrado correm risco de extinção se a temperatura aumentar em 1,7°C em relação aos níveis da era pré-industrial. Hoje, o planeta já está 0,7°C mais quente que na época pré-industrial [³¹]. Na Amazônia, eventos climáticos extremos altamente inusitados já foram relatados, como a seca de 2005. Grandes perdas de biodiversidade ocorrerão com um aquecimento de 2,0°C a 3,0°C acima dos níveis pré-industriais [³¹].

Dessa forma, o consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo tem um significativo impacto na qualidade do meio ambiente, motivando a busca por fontes renováveis e menos poluidoras.

O uso de biodiesel em um motor diesel convencional, quando comparado com a queima do diesel mineral, reduz substancialmente a emissão de poluentes.

Este combustível quando derivado de oleaginosas, pode reduzir o efeito estufa a partir da diminuição da quantidade de dióxido de carbono na atmosfera, pois estas retiram mais gás carbônico durante sua produção do que emitem seus biocombustíveis, como por exemplo, o biodiesel etílico (100% CO₂ reabsorvido), ou 78% de reabsorção de CO₂ por biodiesel metílico. Essa emissão de CO₂ também é reduzida quando é utilizado em misturas de várias proporções com o diesel, como B5 que reduz 7% e B20 que reduz 9%. Na mistura B20 a redução de material particulado e fuligem pode chegar a até 68% e a 36% na emissão de hidrocarbonetos [³²].

De modo geral, o biodiesel reduz consideravelmente as emissões de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, sulfatos, hidrocarbonetos aromáticos nitrados e policíclicos e material particulado. Essa redução aumenta com o aumento da proporção de biodiesel no combustível fóssil e pode ser verificada pelo Gráfico 2.4.



**B100 com catalisador de adsorção no veículo

Grafico 2.4. Emisões: Diesel X Biodiesel

O biodiesel produz menos fumaça, promovendo a redução das emissões de monóxido de carbono (CO), por conter, em sua estrutura, átomos de oxigênio, que promovem a combustão completa e minimizam a geração de poluentes. Especificamente os ésteres provenientes de óleos vegetais têm em média 10 a 11% de oxigênio por peso, o que favorece uma maior combustão. A redução nos gases de enxofre (causadores da chuva ácida) é de 17% para B5, 25% para o B20 e 100% para o B100 [32].

Nos ambientes aquáticos, cerca de 90% do biocombustível de óleos e gorduras residuais é degradável em 28 dias, enquanto o diesel de petróleo só se degrada ao redor de 40% no mesmo período [³³].

A desvantagem é que o biodiesel puro apresenta alta agressividade contra borrachas nitrílicas, que pode fazer parte de alguns componentes de carros mais antigos, pois o biodiesel aumenta as emissões de NOx, mesmo quando usado em misturas com diesel (Gráfico 2.5). Além disso, persiste a problemática sob condições à frio [34].

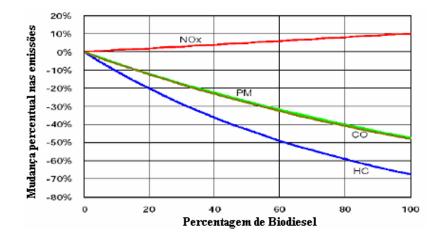


Gráfico 2.5. Impactos do uso de biodiesel e suas misturas com diesel sobre o aumento das emissões de NOx em motores de veículos pesados

2.1.5.2 Aspecto tecnológico

O uso comercial do biodiesel promove o aprimoramento de tecnologias, fortalecendo a indústria nacional. A principal vantagem do ponto de vista tecnológico da utilização do biodiesel é que não há necessidade de adaptação dos motores de ciclo diesel com injeção direta de combustível, sendo que a utilização deste combustivel (especificado dentro das normas de qualidade para o biodiesel) puro ou misturado com o diesel mineral, melhora o desempenho dos motores onde é empregado. O biodiesel, além de possuir maior ponto de fulgor, que lhe confere maior segurança quanto ao transporte e manuseio, tem grande lubricidade (aumentando a vida útil do motor).

2.1.5.3 Aspecto social

A utilização comercial do biodiesel no Brasil considera a diversidade de oleaginosas existentes em cada região, possibilitando o melhor aproveitamento do solo disponível no país. O PROBIODIESEL, com o objetivo de promover a inclusão social, criou instrumentos políticos como: regimes tributários diferenciados com base na região de plantio, do tipo de oleaginosa e da categoria de produção (familiar ou industrial); e o Selo Combustível Social [35].

O Selo, concedido pelo Ministério de Desenvolvimento Agrário (MDA), estabelece as condições para os produtores industriais de biodiesel obterem benefícios tributários e

financiamentos. Em contrapartida, o produtor industrial adquire matéria-prima de agricultores familiares, estabelece contrato com especificação de renda e prazo e garante assistência e capacitação técnica [³⁶].

Dessa forma, o biodiesel proporciona empregos tanto no campo, a partir do plantio das matérias-primas e da assistência técnica rural, como na indústria, através da montagem e operação das plantas industriais, do transporte e da distribuição.

2.1.5.4 Aspecto econômico

Existe uma enorme dependência energética do mundo, tanto em petróleo quanto em gás, que, aliado à finitude das reservas e à concentração da matriz energética em petróleo, carvão e gás, impõe a busca de alternativas rumo a uma transição segura para um ambiente de oferta energética sustentável.

No Brasil, ao estimular a produção de biocombustíveis, o governo procura diversificar as fontes de energia do país e reduzir a dependência do petróleo e do gás natural. Em 2004, o consumo nacional de diesel foi de 39,1 bilhões de litros, sendo importado cerca de 2,7 bilhões de litros. Esta importação representou investimentos da ordem de US\$ 700 milhões. O biodiesel pode representar uma diminuição destes custos, com a substituição de parte destas importações.

O uso comercial do biodiesel, a partir da mistura chamada B2 (2% de biodiesel misturado ao diesel mineral), é capaz de gerar um grande mercado interno potencial, possibilitando ganhos à balança comercial com a redução das importações de petróleo. Com o início da produção comercial, o Brasil teria a oportunidade de se tornar exportador de biodiesel para os países da União Européia, que possuem política de biocombustíveis. O biodiesel poderia também ser utilizado para a geração e abastecimento de energia elétrica em comunidades isoladas e dependentes de geradores movidos a óleo diesel mineral, sendo que essas comunidades poderiam aproveitar as oleaginosas locais para a produção do biodiesel.

2.1.6 Matérias-primas

As matérias-primas para a produção de biodiesel podem ter as seguintes origens [^{21,,37,38}]:

- Óleos e Gorduras de origem vegetal
- Óleos e Gorduras de origem animal
- Óleos e Gorduras Residuais

Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídicos, podem ser transformados em biodiesel. Dessa forma, poderiam constituir matéria-prima para a produção de biodiesel, os óleos das seguintes espécies vegetais: amendoim, milho, soja, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, baga de mamona, semente de colza, semente de maracujá, semente de pinhão manso, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas.

Os óleos conhecidos como essenciais, constituem uma outra família de óleos vegetais que não podem ser utilizados na produção de biodiesel. Tais óleos são voláteis, sendo constituídos de misturas de terpenos, terpanos, fenóis, e outras substâncias aromáticas. No entanto, uma grande parte dos óleos essenciais pode ser utilizada, *in natura*, em motores diesel, especialmente em mistura com o óleo diesel mineral ou biodiesel. Constituem exemplos de óleos essenciais, o óleo de pinho, o óleo da casca de laranja, o óleo de andiroba, o óleo de marmeleiro, o óleo da casca da castanha de caju e outros óleos que se encontram originariamente impregnando os materiais ligno-celulósicos como as madeiras, as folhas e as cascas de vegetais, com a finalidade de lubrificar suas fibras.

Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhante às dos óleos vegetais, sendo moléculas triglicerídicas de ácidos graxos. As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol. Desta forma, devido às semelhanças com os óleos vegetais fixos, as gorduras animais também podem ser transformadas em biodiesel.

Constituem exemplos de gorduras de animais, possíveis de serem transformados em biodiesel, o sebo bovino, óleos de peixes, óleo de mocotó, banha de porco, gordura de galinha, entre outras matérias graxas de origem animal, que podem ser obtidas em curtumes, frigoríficos e abatedouros de animais de médio e grande porte [³⁹].

Além dos óleos e gorduras virgens, constituem também matéria-prima para a produção de biodiesel os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais.

A matéria prima representa mais do 50% do custo de produção do biodiesel. Na tabela 2.2 pode ser verificado os altos preços dos principais óleo vegetais e do sebo animal no mercado brasileiro, segundo cotações diárias do mês de março de 2008 [40,41].

Tabela 2.2. Preços dos principais óleos vegetais no mercado brasileiro.

Produto	Preço (R\$/Ton)		
	Mínimo	Máximo	
Óleo de Palma RBD	3.550,00	3.600,00	
Óleo de Soja Bruto Degomado	2.710,00	2.780,00	
Óleo de Soja Refinado	2.980,00	3.060,00	
Óleo de Girassol Bruto		2.796,5	
Sebo Bovino (Acidez 3,5 Máx.)	1.950,00	2.000,00	
Óleo de Mamona Nr.1	4.955,00	5.150,00	
Oleo Bruto de Babaçu	4.100,00	4.150,00	

A alta de preços dos principais óleos vegetais no Brasil e no mundo tem provocado à procura de novas matérias primas, principalmante não alimentícias.

2.1.7 Subprodutos

2.1.7.1 Glicerina

Antes de iniciar esta seção é importante lembrar que o termo glicerol aplica-se apenas ao composto químico puro 1,2,3-propanotriol. Entretanto, o termo glicerina aplica-se aos produtos purificados disponíveis comercialmente, normalmente contendo 95% de glicerol em sua composição. No mercado existe glicerina disponível com várias concentrações de glicerol [42].

O glicerol é o constituinte fundamental dos óleos e gorduras, onde ocorre esterificado com os ácidos graxos orgânicos. A glicerina é incolor, praticamente inodora, ardente e doce. Seu ponto de fusão é 17,8°C; ponto de ignição, 204°C; e ponto de ebulição, 290°C (Pressão reduzida). É higroscópica e completamente miscível em água, álcoois inferiores, glicóis e fenóis. Tem uma miscibilidade limitada com éter, acetona, acetato de etila e anilina. É insolúvel em hidrocarbonetos, hidrocarbonetos clorados e gorduras. Estas propriedades são importantes nos processo de refino e purificação da glicerina resultante dos processos de produção de biodiesel [42].

A oferta e a demanda do produto glicerina apresentavam-se em equilíbrio desde 1998, considerando-se os níveis de produção e consumo de glicerina e os indicadores econômicos dos setores produtivos. Entretanto, a partir de 2005, essa situação mudou completamente pela maior oferta de glicerina, proveniente principalmente das plantas de biodiesel.

No processo de transesterificação, óleos ou gorduras reagem com álcoois de cadeia curta produzindo ésteres e glicerina [42]. A queda de preços foi impressionante, representando 63 % e significando uma verdadeira revolução no mercado de glicerina. A dinâmica do mercado tem mudado porque o consumo e a produção de biodiesel são regidos por diferentes fatores como: política agrícola, subsídios governamentais, incentivos fiscais, linhas de crédito, legislação ambiental, regulamentações, e os preços do petróleo; desvinculando, desta forma, a produção de glicerina e a atividade econômica geral [42].

A glicerina é utilizada praticamente em toda a indústria. As principais áreas de aplicação da glicerina são: a alimentícia, a farmacêutica, a produção de bebidas, a cosmética, a indústria do tabaco, as resinas alquídicas, as embalagens, os lubrificantes, os adesivos, as cerâmicas, os produtos fotográficos dentre outras [42,43].

Desta forma a glicerina é um produto que teoricamente possui um grande potencial de mercado, entretanto com o aumento da produção de biodiesel a sua oferta se eleva e o preço do

produto cai proporcionalmente. Além disso, é gerado um excedente de glicerina no mercado que pode torná-la um efluente e não um produto com valor econômico.

Neste ínterim têm sido realizados estudos para novas aplicações da glicerina como na indústria petroquímica para a produção de biogasolina e na composição de fluidos e lamas para perfuração de poços de petróleo (uso já aprovado tecnicamente pela Petrobras) [43,44].

2.1.7.2 Tortas e farelos

As tortas e farelos são os resíduos produzidos após a colheita e o beneficiamento das plantas oleaginosas para a produção de óleos. Além destes resíduos temos os caules e folhas resultantes da colheita das sementes. Estes subprodutos podem ser utilizados para a produção de ração animal, adubos e para a geração de energia e calor.

A torta, cascas, folhas e caules podem ser usados diretamente como adubo no solo ou serem misturadas com esterco para formar um fertilizante orgânico.

Para a fabricação de ração animal a torta, o farelo, folhas, cascas e caules podem ser utilizados.

O único cuidado que deve ser tomado é a eliminação de toxinas prejudiciais aos animais, como no caso da torta de mamona que contém ricina e ricinina, substâncias altamente tóxicas.

A geração de energia elétrica e calor são viabilizados através do uso dos resíduos das oleaginosas como combustível na alimentação de caldeiras e em processos de gaseificação da biomassa. O potencial energético dos resíduos é suficiente para aproveitamento em processo elétrico e térmico. Além das aplicações citadas anteriormente os caules e as folhas podem ser usados na fabricação de papel, tecidos e no artesanato.

2.2 Processos de produção de biodiesel

A principal fonte para os substitutos de diesel estudados têm sido os óleos vegetais e gorduras animais, que são compostos químicos denominados de triglicerídeos.

A utilização do óleo vegetal utilizado *in natura* como substituto do diesel possui várias barreiras que impedem seu uso nos motores diesel convencionais, apesar de ser favorável do ponto de vista energético [⁴⁵].

A combustão direta do óleo vegetal leva à formação de goma devido à oxidação, decomposição do glicerol gerando acroleína (substância muito tóxica) e à polimerização através das ligações duplas dos triglicerídeos durante a armazenagem e combustão, por causa da composição e da quantidade de ácidos graxos livres, podendo causar também carbonização na cabeça do injetor, diluição do óleo do cárter, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, contaminação do óleo lubrificante, formação de depósitos de carbono, problemas na atomização do combustível por causa da alta viscosidade e baixa volatilidade dos óleos vegetais (que interfere no processo de injeção e leva à combustão incompleta), isto é, o conjunto dessas características causa má partida do motor a frio, falha e atraso na ignição [46,47,48,49].

Com intuito de adaptar os combustíveis, os óleos vegetais têm sido modificados, pois esses problemas podem ser contornados através de reações químicas que modifiquem a estrutura molecular dos óleos vegetais e gorduras animais.

Nesta seção serão estudadas as rotas tecnológicas mais usadas na transformação química dessas moléculas para a produção de biocombustíveis. Estas rotas podem se dividir em: transesterificação, esterificação, craquemamento, microemulsão, e outras tecnologias. O objetivo é descrever de uma maneira geral cada rota tecnológica proporcionando ao leitor uma visão geral do tema. A seguir, cada rota tecnológica será analisada enfocando suas principais características, vantagens e desvantagens.

2.2.1 Transesterificação

A transesterificação é o processo mais utilizado para a produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais e gordura animal.

Na reação de transesterificação o triglicerídeo reage com um álcool simples (metanol ou etanol), formando ésteres (metílico ou etílico), que constituem o biodiesel, e glicerol. Como triglicerídeos, podem ser usados óleos de diversas oleaginosas, de acordo com a maior disponibilidade de cada região, e também gorduras animais. O álcool é adicionado em excesso a fim de permitir a formação de uma fase separada de glicerol e deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento de biodiesel, devido ao caráter reversível da reação. Pode ser utilizada catálise ácida, básica ou enzimática, ou utilizando fluidos supercríticos [50], sendo a catálise básica a mais utilizada para a produção industrial. A seguir, na Figura 2.5 se mostra a reação de transesterificação total e na Figura 2.6 a reação por etapas.

Figura 2.5. Reação total de transesterificação.

A reação de transesterificação ocorre em três etapas consecutivas e reversíveis.

Figura 2.6. Reação por etapas da reação de transesterificação.

Na indústria esta reação pode ser implementada através de processos contínuos ou em bateladas. A opção por um ou por outro dependerá do volume de produção da planta. A Figura 2.7 mostra um diagrama de blocos do processo de batelada.

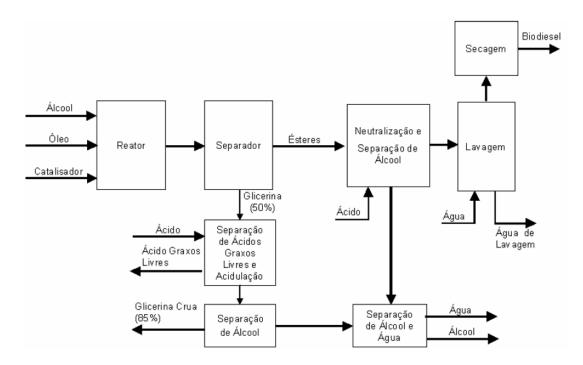


Figura 2.7. Diagrama de blocos do processo de transesterificação por batelada [42]

No processo apresentado na figura anterior, o óleo é carregado no reator, seguido do álcool e do catalisador. O sistema é agitado e aquecido durante o tempo de reação. Os parâmetros operacionais dependem da qualidade da matéria prima, do tipo de álcool e catalisador utilizado. Finalizada a reação, a agitação é cessada. Em alguns processos a mistura repousa no reator proporcionando uma separação inicial dos ésteres e da glicerina, posteriormente é bombeada para um tanque de decantação ou separada através de uma centrífuga [42,51].

O álcool é separado da glicerina e do éster através de evaporação. Os ésteres são neutralizados, lavados com água levemente aquecida e ácida para a remoção de resíduos de álcool e sais, e depois são submetidos a um processo de secagem. A glicerina é neutralizada e lavada com água. Ao éster resultante ou biodiesel podem ser acrescidos aditivos que servem para ajustar as características do produto às especificações normalizadas [42,51].

É importante lembrar que dependendo do álcool e da matéria-prima utilizada; o processo descrito anteriormente pode ser modificado principalmente no estágio de reciclagem do álcool;

onde o processo torna-se um pouco mais complexo quando se usa etanol devido à formação de um azeótropo.

O processo contínuo de transesterificação é uma variação do processo por batelada descrito anteriormente. A diferença é a configuração de reatores em série com volumes variáveis. Esta prática permite que a mistura permaneça por um longo período no primeiro estágio; resultando numa grande escala de reação. Depois que a glicerina produzida é decantada, a mistura segue para os estágios subseqüentes onde mais álcool é acrescentado. O número de estágios varia de acordo com o volume de produção desejado. O tempo de permanência da mistura em cada estágio é decrescente na medida em que a mesma avança no processo. A partir do segundo estágio o incremento da velocidade do processo é significativo. Por isso que este processo é indicado para plantas com grandes volumes de produção [51].

As técnicas de separação da glicerina, álcool e resíduos são as mesmas descritas para o processo de batelada.

2.2.2 Esterificação

A esterificação é a reação entre um ácido carboxílico e um álcool, tendo o éster como produto principal e a água como subproduto, como mostrado na Figura 2.8.

R-COOH + R´-OH
$$\leftrightarrow$$
 R-COO-R´ + H_2O
Ácido graxo Álcool Biodiesel Água
Figura 2.8. Reação de esterificação

Esta reação, mostrada na Figura 2.8, é equimolecular. Nesta figura, R representa uma cadeia longa, geralmente contendo de 16 a 22 átomos de carbono, e R´ é uma cadeia curta (até 4 átomos de carbono, predominando as cadeias de 1 e 2 átomos).

Geralmente é conduzida com catalisadores homogêneos (ácidos de Brönsted e ácidos de Lewis), que levam à formação de grande quantidade de efluentes, cujo tratamento é complicado e oneroso. No caso de ácido sulfúrico, por exemplo, há problemas de toxicidade,

corrosão, separação e reutilização do catalisador. Os catalisadores heterogêneos podem ser removidos facilmente por filtração, evitando os problemas causados quando catalisadores homogêneos são usados, apresentando uma conversão significativa, o que facilita o uso de reatores de operação contínua (batelada) [52].

Como a reação de esterificação é reversível, esse excesso de reagente é necessário para garantir a maior formação possível de ésteres. No entanto se tratando da síntese de ésteres em larga escala, é preferível a remoção do produto à medida que é formado, permitindo concentrações equimolares de reagentes, simplificando as etapas de recuperação e purificação dos produtos [52].

A técnica da esterificação para produção de biodiesel foi desenvolvida por Aranda e Antunes (2003 e 2004) [53,54]. A matéria-prima utilizada neste processo é o resíduo proveniente da extração do óleo de palma, ao contrário da transesterificação, que não emprega resíduos. A empresa AGROPALMA utiliza este processo em escala industrial, através do licenciamento da patente (Aranda e Antunes, 2003). A fábrica opera desde março de 2005. Além de ser a primeira fábrica brasileira de biodiesel, é a primeira fábrica no mundo a utilizar um catalisador heterogêneo. O catalisador utilizado nesta planta é à base de nióbio [53,54].

Recentemente um processo de esterificação por coluna de destilação reativa tem sido desenvolvida pelo Laboratório GreenTec [55].

2.2.3 Craqueamento

O processo de craqueamento consiste na quebra das moléculas do óleo vegetal ou gordura, levando à formação de uma mistura de compostos químicos com propriedades semelhantes às do diesel, gases e gasolina de petróleo, que podem ser usados diretamente em motores convencionais. Esta reação é realizada a altas temperaturas, acima de 350°C, na presença ou ausência de catalisador, portanto, o craqueamento pode ser térmico ou catalítico.

O craqueamento de óleos vegetais e gorduras vêm sendo estudada a cerca de cem anos, especialmente em áreas carentes de produção de petróleo. Os primeiros experimentos de pirólise utilizando óleo vegetal foram realizados durante a primeira guerra mundial com o objetivo de sintetizar petróleo [56,57].

Parafinas, olefinas e ácidos carboxílicos, além dos ésteres, são os principais produtos da decomposição de triglicerídeos, como demonstrado na Figura 2.9, com um rendimento de aproximadamente 60%. Considerando que os produtos são similares ao petróleo, a remoção de oxigênio durante o craqueamento elimina parte dos benefícios ambientais associados à utilização de compostos oxigenados [^{56,57}].

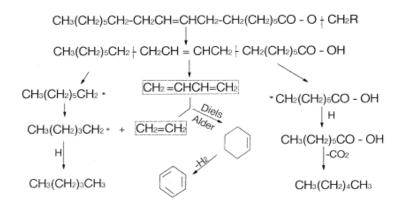


Figura 2.9. Reações que ocorrem no craqueamento de triglicerídeos

Embora o produto final possua propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo, o processo de craqueamento ainda possui custo elevado. Além disso, geram-se moléculas oxigenadas de elevada acidez exigindo novas reações para especificar o produto.

2.2.4 Microemulsões

Definida como um equilíbrio coloidal, isotrópico e translúcido, formado por dispersões estáveis de fluidos normalmente imiscíveis pela atuação de um surfactante e, eventualmente, um cosurfactante. As microemulsões surgem como uma tentativa de permitir a utilização de óleos vegetais diretamente nos motores diesel em mistura com álcoois como metanol, etanol ou butanol. A mistura resultante possui uma viscosidade bastante inferior à do óleo vegetal,

permitindo sua utilização em motores diesel. Entretanto sua utilização em escala é limitada por inconvenientes tais como incompleta combustão da mistura, formação de depósito de coque e aumento da viscosidade do óleo lubrificante após a utilização continuada.

2.2.5 Outras tecnologias

Várias pesquisas em busca de rotas tecnológicas alternativas estão sendo realizadas com o objetivo de redução de custos decorrentes da redução de tempo e otimização dos processos. A seguir são mencionadas algumas delas.

Processo supercrítico

Com o objetivo de desenvolver novos processos de produção de biodiesel sem o uso de qualquer catalisador foram feitas pesquisas focando o uso da fase supercrítica do metanol. O processo consiste no tratamento do metanol até o mesmo atingir seu estado supercrítico que reagirá com óleo ou gordura. A mistura é pré-aquecida até a temperatura de 350°C sob pressão de 45Mpa. Apenas alguns minutos são suficientes para a transesterificação ser concluída [⁵⁶]. Os ácidos graxos livres contidos nos óleos ou gorduras podem ser convertidos com facilidade em ésteres no metanol supercrítico, permitindo o aumento da produção com matérias-primas com alta acidez livre. Além disso, devido ao processo ser não-catalítico, a purificação dos produtos depois da transesterificação é mais simples quando comparada à reação via catálise alcalina, na qual todo o catalisador e os resíduos saponificados devem ser removidos [⁵⁶]. No entanto, este processo requer grande quantidade de metanol, bem como alta temperatura e pressão para ser realizado. Por essas razões, este processo ainda está em fase de estudo para aplicação industrial.

Microondas

A utilização do conceito de indução da reação por microondas permite superar algumas das limitações operacionais dos processos convencionais [58,59]. No reator de microondas o aquecimento é dielétrico, e relaciona-se com o alinhamento de moléculas com o campo elétrico

aplicado [⁶⁰]. Quando o campo é removido as moléculas voltam a um estado desordenado, e a energia que foi absorvida para esta orientação molecular é dissipada na forma de calor. Com o campo elétrico na freqüência de 2,45 GHz oscila 4,9 x 10⁹ vezes por segundo, ocorre um pronto aquecimento das moléculas, possibilitando alcançar altas conversões com menor tempo de reação, se comparado aos métodos convencionais [⁶¹,⁶²]. Esta tecnologia está em desenvolvimento e ainda não é utilizada para fins industriais.

H-BIO

Recentemente a Petrobras desenvolveu um processo denominado H-BIO que insere óleos vegetais no processo de refino de diesel mineral. O novo combustível produzido é gerado num processo de Hidrotratamento (HDT). A Figura 2.10 ilustra o processo.

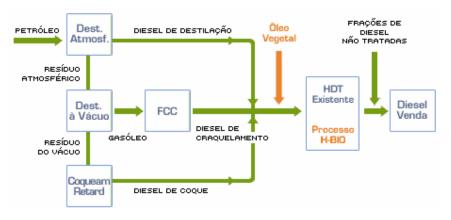


Figura 2.10. Diagrama de blocos do processo H-BIO típico em refinaria de petróleo [⁶³]

Basicamente, de acordo com o diagrama de blocos acima, o óleo vegetal ou animal é misturado com frações de diesel de petróleo para ser hidroconvertido em unidades HDT, que são empregadas nas refinarias, principalmente para a redução do teor de enxofre e melhoria da qualidade do óleo diesel, ajustando as características do combustível às especificações da Agência Nacional do Petróleo (ANP).

O processo envolve uma hidroconversão catalítica da mistura de frações de diesel e óleo de origem renovável, em um reator de HDT, sob condições controladas de alta temperatura e

pressão de hidrogênio. Assim, o óleo vegetal é transformado em hidrocarbonetos parafínicos lineares, similares aos existentes no óleo diesel de petróleo. Esses compostos contribuem para a melhoria de algumas propriedades na qualidade do óleo diesel final: aumento do número de cetano, que garante melhor qualidade de ignição, redução da densidade e do teor de enxofre. Em termos ambientais, apesar da utilização de fontes renováveis, o diesel obtido pelo processo H-BIO não é capaz de reduzir as emissões de monóxido de carbono e material particulado. O diesel refinado pelo processo H-BIO que não possui oxigênio na estrutura (hidrocarboneto), quando é queimado não promove uma combustão completa, gerando as emissões antes mencionadas. Outra conseqüência do diesel refinado pelo processo H-BIO: não possuir enxofre e oxigênio. Isso causa a produção de um combustível com lubricidade menor que o diesel tradicional [64]. Pode-se dizer que o processo H-BIO só é viável para grandes refinarias de petróleo que possuem unidades de HDT com capacidade ociosa e que processem óleos e gorduras mais baratas que o petróleo. Para produtores de óleos vegetais é inviável a instalação de plantas de HDT para produção de H-BIO [64].

CAPITULO 3. ÓLEO DO PINHÃO MANSO

O presente capítulo descreve as características da planta do pinhão manso, enfatizando as características estruturais e físico-químicas, assim como as aplicações do óleo de pinhão manso, matéria prima utilizada para a produção de biodiesel nas reações de transesterificação estudadas na tese.

3.1 Pinhão manso (Jatropha curcas Lin)

O fornecimento de matéria prima para as indústrias de biodiesel é atualmente uma das principais preocupações em diversos países do mundo. A opção preferencial é a produção de oleaginosas exclusivas para a produção industrial de Biodiesel, com destaque para as que possuem potencial para utilização na agricultura familiar, ou seja, as que exijam utilização intensiva de mão-de-obra e que tenham produtividade suficiente para remunerá-la adequadamente, contribuindo para o desenvolvimento econômico regional e para a inclusão social.

O Brasil, por apresentar clima tropical e subtropical, é favorecido com uma gama de matérias primas para extração de óleo vegetal tais como baga da mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, grão de soja, nabo forrageiro, e outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas.

Além do clima propício, o país possui aproximadamente 90 milhões de hectares de terras disponíveis para o processo produtivo de oleaginosas. Segundo a Embrapa, o Brasil tem grande oportunidade de tornar a agricultura de energia um componente relevante do seu agronegócio [65].

Diversos óleos vegetais (colza, soja, dendê, girassol, amendoim), têm sido testados em transesterificações com metanol e etanol e apresentam sucesso na produção de biodiesel.

O mapa (Figura 3.1), produzido pelo Sebrae situa a produção de grande parte das matériasprimas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil. A Tabela 3.1 mostra as características de algumas oleaginosas mais usadas no Brasil, o potencial para a produção de óleo, considerando valores de produtividade e teor de óleo.



Figura 3.1. Produção de matérias primas por região [66]

Tabela 3.1. Produtividade de oleaginosas no Brasil e indicadores de rendimento.

Oleaginosas	Origem do Óleo	Meses de Colheita/ano	Produtividade (kg/ha)	Teor de Óleo % kg	Rendimento (Prod. de Óleo) kg/Ha/Ano
Algodão caroço	Grão	3	3.000	12%	360
Amendoim em Casca	Grão	3	1.600	39%	624
Babaçu	Amêndoa	12	1.600	62%	992
Colza	Grão	3	1.700	39%	663
Dendê	Amêndoa	12	25.000	20%	5.000
Gergelim	Grão	3-6	650	50%	325
Girassol	Grão	3	1.500	41%	615
Mamona sequeiro	Grão	3	1.500	45%	675
Mamona irrigada	Grão	3	5.000	45%	2.250
Milho	Grão	3	3.100	6%	186
Pinhão manso*	Grão	3-6	6.500	38%	2.470
Soja	Grão	3	2.300	20%	460

^{*}Estimativa de produção em sequeiro com poda vegetativa anual.

Fonte: Adaptado de Embrapa/MAPA – Brasil.

Da análise de produtividade estimada para as diversas culturas, verifica-se que o pinhão manso apresenta uma expectativa de produtividade muito mais atrativa que as demais culturas, sobretudo em condições de sequeiro. A semente de pinhão manso mostra-se entre as oleaginosas mais promissoras, por possuir elevado teor de óleo, fácil cultivo, variações pouco significativas de acidez, mesmo nos períodos longos de armazenamento.

3.1.1 Planta de Pinhão manso (Jatropha curcas Lin)

O nome científico é *Jatropha curcas* Lin, pertence à família botânica Euforbiácea, e tem outros nomes populares como: Pinhão paraguaio, pinhão de purga, pinhão de cerca, purgante de cavalo, manduigaçu, mandubiguaçú, figo do inferno, purgueira, mandythygnaco, pinhão croá. Nos EUA: physic nut, purging nut, Barbados nut e em Cuba chama-se Piñón de Botija.

O pinhão manso é um arbusto grande, de crescimento rápido, cuja altura normal é dois a três metros, mas pode alcançar até cinco metros em condições especiais. É uma planta perene e de fácil propagação. O diâmetro do seu tronco é de aproximadamente 20 cm.; possui raízes curtas e pouco ramificadas, caule liso, de lenho mole e medula desenvolvida mas pouco resistente; floema com longos canais que se estende até as raízes, nos quais circula o látex, suco leitoso, límpido, amargo, viscoso e muito cáustico que corre com abundância de qualquer ferimento e tem propriedades medicinais [⁶⁷].

As folhas são verdes, esparsas e brilhantes, largas e alternas, em forma de palma com três a cinco lóbulos e pecioladas, com nervuras esbranquiçadas e salientes na face inferior (Figura 3.2) [⁶⁷].



Figura 3.2. Folhas, flores e fruto do pinhão manso.

Floração monóica, apresentando na mesma planta, mas com sexo separado, flores masculinas, em maior número, nas extremidades das ramificações e femininas nas ramificações, as quais são amarelo- esverdeadas e diferencia-se pela ausência de pedúnculo articulado nas femininas que são largamente pedunculadas.

Seu fruto é capsular ovóide com diâmetro de 1,5 a 3,0 cm. É trilocular com uma semente em cada cavidade (1 a 3 sementes / frutos), formado por um pericarpo ou casca dura e lenhosa, indeiscente, inicialmente verde, passando a amarelo, castanho e por fim preto, quando atinge o estágio de maturação. Contém de 53 a 62% de sementes e de 38 a 47% de casca, pesando cada uma de 1,53 a 2,85 g [⁶⁸].



Figura 3.3. Amadurecimento do fruto de pinhão manso

As sementes são escuras, lisas e relativamente grandes; quando secas medem de 1,5 a 2 cm de comprimento e 1,0 a 1,3 cm de largura. Esta pesa de 0,551 a 0,797 g. Debaixo do invólucro da semente existe uma película branca cobrindo a amêndoa; albúmen abundante, branco, oleaginoso, contendo o embrião provido de dois largos cotilédones achatados. A semente é toxica [⁶⁸].

Estas possuem no interior uma amêndoa branca e rica em óleo. A amêndoa fornece de 50 a 52 % de óleo extraído com solvente e 32-35 % em caso de extração por expressão (trituração e aquecimento da amêndoa) [⁶⁸].



Figura 3.4. Amendoa e Sementes do pinhão manso

Esta espécie está distribuída em regiões tropicais de todo o mundo, inclusive no Brasil. Cresce rapidamente em solos pedregosos e de baixa umidade, e pode crescer e sobreviver com poucos cuidados em terras marginais, de pouco fertilidade (Figura 3.5).



Figura 3.5. Plantações em Cuba em regiões de seca (300-400 mm chuva/ano) [69].

Muitas vezes é cultivada como cerca viva, mas seu maior emprego está na medicina popular (como purgativo, afecções da pele, gota, paralisia e reumatismo). Seu óleo é empregado como lubrificante em motores diesel, e na fabricação de sabão, tinta e inseticidas [⁶⁹]. A Figura 3.6 resume algumas das aplicações mais importantes da planta e seus componentes.

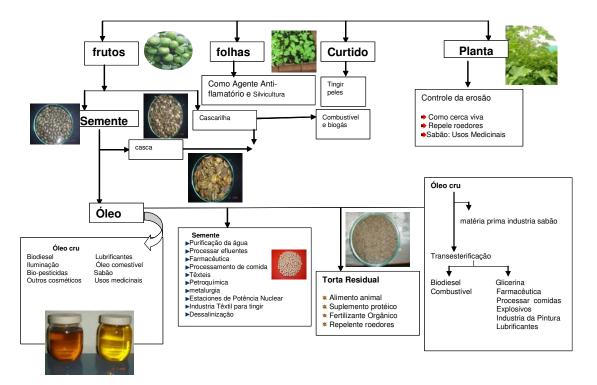


Figura 3.6. Principais aplicações do pinhão manso [69].

Considerou-se também possível o uso desse óleo não apenas como combustível, mas também na indústria de tintas e de vernizes. Além disso, a torta que resta é um fertilizante rico em nitrogênio, potássio, fósforo e matéria orgânica. Desintoxicada, a torta pode também ser transformada em ração, como tem sido feito com a torta de mamona. E a casca dos pinhões pode ser usada como carvão vegetal e matéria-prima na fabricação de papel.

3.2.2 Óleo de Pinhão manso

O óleo representa o produto de maior valor da planta pinhão manso. A grande vantagem deste óleo sobre os restantes óleos vegetais produzidos no Brasil é que ele possui características físico – químicas médias adequadas para a produção de biodiesel.

Quando comparado a outros óleos vegetais, são de destacar as seguintes características [⁷⁰]:

- Menor teor de fósforo que o óleo de soja. O fósforo pode potencializar a formação de sabões e ácidos graxos, responsável pelo entupimento dos filtros e depósitos em injetores de motores.
- Melhor estabilidade à oxidação que os óleos de soja e o girassol, decorrente das ligações insaturadas existentes nas cadeias carbônicas provenientes dos ácidos graxos, fato que pode comprometer a armazenagem e utilização do biodiesel, porém pode ser superada pela utilização de aditivos que melhorem a conservação do éster.
- A diferença marcante entre os óleos da polpa de dendê e de pinhão manso reside no baixo ponto de solidificação do óleo de pinhão-manso, inferior a 10°C negativos, bastante diferente dos valores atribuídos aos óleos de macaúba e de dendê, em torno de 15°C positivos, aspecto que pode favorecer o emprego nas regiões de clima temperado.
- Menor viscosidade e densidade se comparado à mamona. O biodiesel possui uma viscosidade apropriada para a queima nos motores diesel, aspecto que se reflete no mecanismo de atomização do jato de combustível (sistema de injeção) no processo de combustão.
- Outros aspectos positivos referem-se à possibilidade de armazenagem das sementes por longos períodos de tempo, sem os inconvenientes da deterioração do óleo por aumento da acidez livre, conforme acontece com os frutos de dendê ou de macaúba, ambos os quais devem ser processados o mais depressa possível.

• O conteúdo de óleo de cada semente é de 35% a 37%. Isto significa que possui menor percentagem de óleo que a palma africana, a mamona, a árvore tung e outras oleaginosas. Entretanto, sua resistência a condições impróprias para qualquer cultivo, como, por exemplo, sua adaptabilidade a terrenos salinos, desérticos, pobres ou marginais, de pH extremos, faz desta planta a ideal para obter o biodiesel em zonas improdutivas. Também sua presença em zonas de forte aridez protege o solo contra a erosão eólica e hídrica, atrai a presença das chuvas, e enfrenta com eficácia a desertificação.

Na Tabela 3.2 são apresentadas as principais características do óleo de diferentes variedades de pinhão manso e amostras de diferentes procedências [71].

Tabela 3.2. Análises físico-químicas de várias variedades de óleo de pinhão manso [68].

	Variedade	Variedade	Variedade	Variedade	Variedade
	MG/Brasil	Caboverde	Nicarágua	Portugal	Cuba
Teor de ácidos graxos livres, %	0,96	0,29-0,40	0,60-1,27	4,2	0,95
Densidade a 25°C g/cm ³	0,9069	0,29-0,40	0,00-1,27	,	0,9184
,	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	-	-	0,9205 (15°C)	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Índice de refração a 25°C	1,4680	-	-	1,47 (15°C)	1,467
Índice de saponificação	189,0	192,4	190,1	190,0	189,4
Índice de Iodo	97,0	95,2	106,6	98,0	95,5
Insaponificáveis, %	1,1	1,08	0,79	-	-
Índice de peróxido	9,98	-	-	-	-
Ponto de solidificação, °C	< -10,0	-	-	-13,0	< -10
Cor ASTM	1	-	-	-	1
Cinzas, %	< 0,1	-	-	-	0,058
Poder calórico superior, kcal/kg	9,350	-	-	9,169	9,584
Massa molecular média	866	-	-	-	
Viscosidade a 37.8°C, cSt	31,5	38,8	37,0	-	35,6
Miscibilidade em diesel	sim	sim	sim	sim	sim
Radicais graxos que compõem os					
glicerídeos, %					
Acido palmítico	14,3	15,1	13,6	-	16,1
Acido palmitoleico	1,3	0,9	0,8	-	0,8
Acido esteárico	5,1	7,1	7,4	-	6,9
Acido oléico	41,1	44,7	34,3	-	40,1
Acido linoléico	38,0	31,4	43,2	-	35,4
Acido linolénico	0,2	0,2	0,2	-	0,3

As amostras possuem acidez variável e, por conseguinte, acarretam diferenças em suas propriedades. A Tabela 3.2 apresenta os valores referentes à composição química em ácidos graxos do óleo, observando-se a prevalência dos radicais graxos de oléico, linoléico e palmítico.

A auto-oxidação do óleo de pinhão durante estocagem pode, contudo, ser acelerada por ação de calor, oxigênio ou traços de metais pesados, e de seus cátions. Estes compostos estão comumente presentes nos materiais empregados na fabricação dos tanques de armazenagem, o que pode conduzir ao desenvolvimento de reações laterais, com a formação de aldeídos saturados.

3.2.3 Pinhão manso no mundo

A Índia é o país que mais trabalhou com esta oleaginosa e ao mesmo tempo com o uso do óleo nos automóveis. Os grandes empresários agropecuários indianos destinam para a semeadura deste cultivo todas as terras improdutivas de suas propriedades, com a finalidade de colher suas sementes e obter seu óleo. Toda a produção de óleo é armazenada e utilizada como combustível das maquinarias agrícolas e de transporte, da agroempresa durante o ano todo. É uma grande economia que se obtém, além da independência do uso de combustível que é quase todo um produto importado [72].

Os países da África estão enfrentando a desertificação intensa. Existem projetos nas zonas mais afetadas pelo problema da desertificação em muitos dos países africanos, cuja única finalidade é enfrentar o avanço do deserto. Com este novo uso do pinhão, estes projetos, além de enfrentar um problema muito nocivo como é o avanço do deserto, pretende também enfrentar a falta dos combustíveis para o transporte e agropecuária [⁷²].

Em 1995, provocado pela situação energética na Nicarágua, foram realizados os primeiros estudos para produzir biodiesel a partir do óleo de pinhão manso [71]. Em 1996, se processaram duas variedades: Caboverde e Nicarágua, coletadas em plantações perto de Manágua. O óleo obtido por extração por expressão foi filtrado e enviado ao processo de transesterificação.

Shah e colaboradores (2003) obtiveram biodiesel por transesterificação (etanólise) de óleo de pinhão manso utilizando lípases (chromobacterium viscosum) com rendimentos de 93% [⁷³].

Em Cuba, a produção de biodiesel a partir de pinhão manso está ainda em estudo. Tem-se destinado 3.710 ha de terra para a produção da oleaginosa, e várias pesquisas têm sido feitas propondo utilizar a transesterificação básica homogênea com hidróxido de potássio e metanol, obtendo conversões de mais de 98 % [⁶⁹].

Países da América Latina que desenvolvem projetos com o pinhão-manso: Cuba, México, Nicarágua, Belize e Brasil. No continente africano temos: Etiópia, Egito, Burkina Faso, Moçambique, Tanzânia, Sudão e virtualmente todos os países desse continente. Na Ásia estão trabalhando com esta oleaginosa: Nepal, Índia, China, Camboja, Indonésia, Laos e outros países.

3.2 Caracterização físico-química das amostras de óleo de pinhão manso utilizadas.

A Tabela 3.3 apresenta as características físico-químicas da amostra do óleo de pinhão manso utilizado nas reações de transesterificação homogênea e heterogênea. No Gráfico 3.1 a composição de ácidos graxos determinada a partir da cromatografia gasosa. Estas análises foram realizadas no Laboratório GreenTec da Escola de Química/UFRJ.

Tabela 3.3. Características físico – químicas da amostra do óleo de pinhão manso.

	Norma	Óleo de Jatrofa
Acidos graxos livres, mgKOH/g	ASTM D-664	3,5
Densidade a 25°C kg/m ³	ASTM D-1298	926,9
Índice de refração a 25°C	ASTM D1218	1,4580
Índice de saponificação	ASTM D-94	166,0
Índice de Iodo	EN 14111	95,0
Insaponificaveis, %	ASMT D-1065	1
Índice de peróxido	ISO 3960	10,0
Ponto de solidificação, °C	D-97	< -10,0
Color ASTM	ASTM D-1500	1
Zinzas, %	ABNT NBR 9842	< 0,1
Poder calórifico superior, kcal/kg		9,855
Viscosidade a 37.8°C, cSt	ASTM D-445	31,5
Radicais graxos que compõem os glicerídeos, %	EN 14103	
Acido de Palmítico		12,12
Acido Oléico		31,64
Acido Linoléico		49,68
Acido Esteárico		6,49
Acido Mirístico		0,06

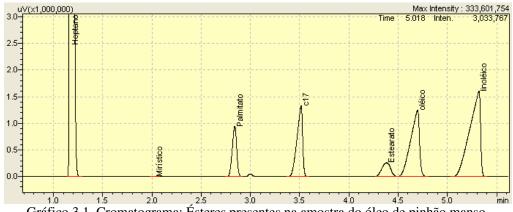


Gráfico 3.1. Cromatograma: Ésteres presentes na amostra do óleo de pinhão manso.

Analisando os resultados anteriores, pode-se definir que no óleo analisado existe predomínio dos ácidos graxos linoléico, oléico e palmítico. Estes são os radicais alquílicos que serão utilizados para avaliar a cinéticas das reações homogêneas no Capítulo 5.

Entre as características físico-químicas da amostra do óleo avaliado observa-se a acidez de 3,5 mgKOH/g. A acidez da amostra é superior a 1,5%, valor recomendável como máximo para utilizar a catálise básica homogênea, objetivo de estudo da tese. Por tal razão, foi necessário uma pré-esterificação do óleo com 0,05% de ácido sulfúrico concentrado.

CAPÍTULO 4. MÉTODOS EXPERIMETAIS E TEÓRICOS.

O planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada para os experimentos que envolvem o estudo dos efeitos de dois ou mais fatores (variáveis independentes). Neste capítulo se explica detalhadamente a metodologia de planejamento experimental utilizada para o estudo das reações de transesterificação homogênea e heterogênea de óleo de pinhão manso pelas rotas metílica e etílica.

A química computacional tem sido utilizada no estudo dos mecanismos e da cinética de várias reações químicas, sendo os cálculos teóricos feitos com intuito de compreender o mecanismo e a cinética das reações de transesterificação, buscando relacionar as simulações com os resultados obtidos experimentalmente. O presente capítulo apresenta os métodos experimentais e teóricos utilizados para estudo das reações químicas e as considerações finais na seleção do método de modelagem.

4.1 Métodos experimentais

O planejamento experimental é uma ferramenta estatística que tem sido amplamente utilizada nas mais diversas áreas de pesquisa. Pode ser utilizada tanto para melhoria do desempenho de processos já existentes quanto para o desenvolvimento de novos processos. Possui uma grande variedade de aplicações, dentre as quais podemos citar [74,75]:

- Avaliação de diferentes materiais, permitindo a seleção do mais adequado;
- Seleção de parâmetros para o projeto de um processo;
- Otimização de processos, além da identificação de problemas decorrentes destes processos;
- Determinação de parâmetros de forma a melhorar o desempenho de produtos;
- Obtenção de melhores produtos.

A aplicação do planejamento de experimentos pode gerar benefícios como: Redução de custos; menor variabilidade do processo; redução do tempo para desenvolver o processo e aumento da produtividade.

O objetivo de sua utilização é a obtenção de modelos empíricos relacionando as variáveis envolvidas no processo, através da realização da quantidade mínima possível de experimentos.

4.1.1 Conceitos

A seguir, serão apresentados alguns conceitos utilizados neste trabalho. Estes são importantes, uma vez que serão bastante citados [⁷⁵].

- 1. <u>Fatores</u>: São as variáveis que exercem influência sobre um processo. Os fatores podem ser controláveis, aqueles que o experimentador deseja investigar, ou incontroláveis (geralmente chamados de ruídos), que apesar de exercerem influência no processo, não podem ser alterados. Um exemplo de fator controlável é a temperatura de um reator, regulável através de um sistema de aquecimento ou resfriamento. Um exemplo de fator incontrolável é a temperatura ambiente. Os fatores podem ser, também, divididos em qualitativos (por exemplo, o tipo de catalisador) e quantitativos (a quantidade de catalisador). A técnica de planejamento fatorial permite avaliar, de um modo geral, o grau de influência de cada fator, assim como de suas interações, sobre a variável de resposta com uma quantidade relativamente pequena de ensaios em relação aos experimentos convencionais (variar um fator mantendo os outros fatores fixos) [75].
- 2. <u>Nível</u>: Em um planejamento experimental, os fatores são determinados em uma faixa limitada entre seus níveis. O caso mais comum para o planejamento experimental é a utilização de 2 níveis, sendo um nível inferior (que costuma ser representado por -1) e um nível superior (comumente representado por +1).

- 3. <u>Ponto Central</u>: Representa o nível zero de um fator, ou seja, a média entre seus dois níveis. Dependendo do tipo de planejamento escolhido, este nível pode ser utilizado para diferentes finalidades.
- 4. <u>Variável de resposta</u>: É a variável que representa a medida de interesse em um processo. Não deve, necessariamente, ser maximizada. Como exemplos, podemos citar o rendimento de um processo, que deve ser o máximo possível, e o teor tolerável de uma impureza, que deve ser o mínimo possível.
- 5. <u>Matriz de Planejamento</u>: Representa a combinação de todos os níveis de todos os fatores investigados. Ou seja, nesta matriz, estarão sendo mostrados todos os experimentos a serem realizados durante um planejamento.
- 6. <u>Modelo Linear</u>: É o modelo mais simples para se representar uma relação entre os fatores e a variável de resposta. Pode ser definido, matematicamente, através da Equação 4.1:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + ... + \beta_n X_n + \varepsilon$$
 (Equação 4.1)

onde Y é a variável de resposta, β_0 representa um termo independente, β_1 , β_2 , ..., β_n representam os coeficientes associados, respectivamente, aos fatores X_1 , X_2 , ..., X_n e ϵ representa o erro associado ao planejamento experimental.

4.1.2 Tipos de Planejamento

O tipo de planejamento experimental a ser utilizado depende da quantidade de fatores a serem simultaneamente investigados.

Usualmente, quando temos 2 ou 3 fatores, é feito um planejamento fatorial completo, por possuir poucos experimentos. O número de experimentos a serem realizados é calculado pela Equação 4.2 [⁷⁴]:

$$NE= n^k + NR$$
 (Equação 4.2)

Nesta equação, NE representa o número de experimentos, n representa o número de níveis, k representa o número de fatores e NR representa o número de replicatas no ponto central.

O planejamento fatorial, devido à combinação de todos os níveis de todos os fatores, permite a avaliação de um fator sujeito às combinações dos outros fatores estudados. Apenas um planejamento fatorial é capaz de prever a interação entre os fatores.

Quando o número de fatores a investigar aumenta, o número de experimentos aumenta exponencialmente, de acordo com a Equação 4.2. Por exemplo, a existência de 5 fatores representa a necessidade de realização de 32 experimentos, além das replicatas no ponto central. Uma alternativa para redução do número de ensaios é a realização de um planejamento fatorial fracionário, no caso em que se acredita na pouca influência de alguns dos fatores estudados [74]. Estes fatores não são eliminados do estudo, mas a avaliação de seu efeito é reduzida.

Quando o ponto central é o único com réplicas, ele também é utilizado para cálculo do erro associado ao experimento. Pode-se admitir que o erro associado às replicatas do ponto central possui o mesmo valor para todos os pontos da matriz de planejamento fatorial.

A análise dos resíduos é frequentemente útil na verificação da suposição de que os erros sejam distribuídos de forma aproximadamente normal, com variância constante e desenvolvem um importante papel no julgamento da adequação do modelo. Para verificação da normalidade dos resíduos é utilizado um gráfico de probabilidade normal dos resíduos. Se os resíduos estão próximos da reta nos gráficos, conclui-se que não existe um sério desvio da normalidade.

O experimento no ponto central também é realizado para a determinação da existência de curvatura. A existência de uma curvatura significativa indica que um modelo linear não é adequado para representar a variável de resposta em função dos fatores investigados.

Normalmente, a modelagem é iniciada com um modelo linear. Se no caso em estudo este modelo não se adequar, modelos mais complexos devem ser utilizados (quadrático ou cúbico).

A forma geral do modelo quadrático é representada pela Equação 4.3. Juntamente com este modelo, utiliza-se a metodologia de superfície de resposta [⁷⁴].

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^{k} \beta_j . X_j + \sum_{j=1}^{k} \beta_j . X_j^2 + \varepsilon$$
(Equação 4.3)

Nesta equação, Y é a variável de resposta, β_0 representa um termo independente, β_j representam os coeficientes associados aos j fatores X_j e ϵ representa o erro associado ao planejamento experimental.

Na presente tese, para estudar o efeito conjunto das variáveis do processo sobre a variável de resposta (conversão da reação), foi aplicado um planejamento fatorial envolvendo 3 variáveis. Em cada variável foram usados dois níveis de trabalho -1 e +1. O nível -1 corresponde aos menores valores das variáveis independentes e o nível +1 corresponde aos valores máximos dessas variáveis. O planejamento fatorial foi completado realizando 3 replicatas no ponto central, para um total de 11 experimentos a realizar.

4.1.3 Variável resposta

Nas etapas de planejamento e estudo cinético das reações, a única variável de interesse avaliada foi a conversão da reação, denominada como a variável de resposta do planejamento de experimentos. Esta variável foi calculada em função do teor de glicerol, conforme metodologia da patente PI PI 0504024-8 /2005 que será explicada a seguir [⁷⁶].

A Figura 5.6 mostra a estrutura de um triglicerídeo (óleos vegetais). O glicerol consiste na parte em negrito desta figura, da qual cada átomo de oxigênio encontra-se ligado a um átomo de hidrogênio. O glicerol (C₃H₈O₃) apresenta massa molecular igual a 92 g/mol. O óleo vegetal possui massa molecular aproximada de 860 g/mol, visto que os radicais R₁, R₂ e R₃ têm, geralmente, 16 ou 18 átomos de carbono ligados aos seus respectivos átomos de hidrogênio. Podemos dizer, então, que o óleo vegetal é composto por, aproximadamente, 10,5% de

glicerol. O objetivo da transesterificação é a remoção deste glicerol, transformando o triglicerídeo em éster.

Figura 5.6. Estrutura de um triglicerídeo, com a parte em negrito representando o glicerol.

A conversão é determinada através do uso da Equação 5.7:

$$X = 1 - \frac{G}{10.5}$$
 x 100 (Equação 5.7)

Nesta equação, X representa a conversão do triglicerídeo do óleo vegetal e G representa o teor de glicerol remanente na amostra de biodiesel depois da separar a fase glicerinosa (percentual). Quando o valor de G for nulo, o valor de X fica igual a 1, representando conversão total do óleo vegetal a biodiesel. Já se tivermos um valor de G igual a 10,5, obtemos um valor nulo de X, concluindo que trata-se de um óleo não-reagido [⁷⁶].

O teor de glicerol total foi medido por análise colorimétrica em um espectrofotômetro marca Quimis, modelo Q-108D [⁷⁶]. O comprimento de onda utilizado nas análises foi de 500 nm.

O índice de acidez foi obtido por titulação da amostra obtida contra uma solução de NaOH (0,25 N). Pesando-se 7,05 g de uma amostra, o volume gasto (em mL) desta solução de NaOH é exatamente igual ao valor do índice de acidez (em %).

Finalmente o biodiesel obtido, da reação de maior rendimento, foi caracterizado e certificado conforme a Portaria ANP Nº 42/2004 (Seção 2.1.3).

4.2 Métodos teóricos

O uso de métodos teóricos, para o cálculo de estruturas e propriedades moleculares, torna-se a cada dia mais frequente, atuando em conjunto com métodos experimentais, como uma ferramenta adicional no estudo dos sistemas químicos. A expansão da química computacional é resultado, principalmente, do crescimento rápido e contínuo da capacidade de computação.

Entre as diferentes vantagens do cálculo computacional destaca-se o fato de ser consideravelmente menos dispendioso do que as técnicas experimentais. Os cálculos computacionais não são afetados por quaisquer condições experimentais adversas, de forma que algumas propriedades da molécula podem ser obtidas computacionalmente de modo mais fácil do que através de meios experimentais. Esses cálculos também podem fornecer informações sobre estados de transição e espécies instáveis, às vezes experimentalmente inacessíveis.

Existem duas abordagens gerais que são utilizadas em química computacional para os cálculos das propriedades moleculares: métodos de mecânica molecular e métodos quânticos, os quais dividem-se em semi-empíricos, ab initio e DFT.

Todos os métodos mencionados acima têm suas particularidades potenciais e também desvantagens, sendo amplamente aplicados no estudo de problemas, seja de interesse industrial ou mesmo acadêmico.

4.2.1 Métodos de Mecânica Molecular (MM)

As simulações aplicando métodos de MM baseiam-se nas leis da Física clássica para predizer estruturas e propriedades de moléculas, sendo a geometria molecular descrita a partir de valores padrões de distâncias de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedros, associados com interações de Van der Waals e Coulômbicas.

A MM se restringe a analisar a estrutura molecular como se fosse um sistema físico simples, de esferas rígidas conectadas por um campo de força de valência. Estas simulações consideram

que os movimentos dos núcleos dos átomos na molécula ocorrem com os elétrons fixos à sua volta, numa distribuição inalterada, o que significa que os elétrons não são considerados no sistema molecular.

Por meio desta aproximação, é possível fazer rapidamente análises conformacionais de sistemas grandes, de vários milhares de átomos; não obstante, têm a desvantagem de não poder inferir a respeito da reatividade química, uma vez que estes métodos não tratam da energia dos elétrons das moléculas [77,78].

4.2.2 Métodos Quânticos

Os métodos quânticos utilizam as leis da mecânica quântica e representam os orbitais moleculares como uma combinação linear dos orbitais atômicos. Devido à massa do próton ser aproximadamente 1800 vezes maior do que a massa do elétron, estes métodos consideram o núcleo fixo, levando em consideração somente a movimentação dos elétrons (aproximação de Born-Oppenheimer). Esses cálculos apresentam naturalmente um custo computacional superior aos cálculos de mecânica molecular, pois envolvem equações mais complexas. Como dito anteriormente, tais métodos dividem-se em semi-empíricos, ab initio e DFT [79,80,81].

Os métodos semi-empíricos e ab initio baseiam-se na solução da equação de Schroedinger (equação 4.4), que pode ter uma solução exata para o caso especial do átomo de hidrogênio (uma partícula simples em três dimensões).

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad \text{ou} \qquad \left(\frac{-h^2}{8 \pi^2 m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}\right) \quad \psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \quad \dots \text{equação 4.4}$$

Sendo Ĥ o operador Hamiltoniano, que representa a contribuição das energias cinética e potencial de um elétron de massa m a uma distância r de um núcleo de número atômico Z; h é a constante de Plank e e a carga do elétron. E é a energia dos elétrons e ψ uma função de coordenadas atômicas que descreve o movimento dos elétrons. Funções de onda para o átomo

de hidrogênio são orbitais atômicos s,p,d...., que são familiares entre os químicos. O quadrado da função de onda vezes o volume infinitesimal resulta na probabilidade de encontrar o elétron no domínio de volume, sendo esta quantidade a densidade total de elétrons.

A equação de Schrödinger para sistemas polieletrônicos só pode ser resolvida com o uso de aproximações. Dentre estas aproximações temos: Born-Oppenheimer e Hartree-Fock, dentre outras. Cada tipo de método possui suas particularidades e potencialidades, de acordo com o propósito e o sistema a ser estudado.

4.2.2.1 Métodos semi-empíricos

Nestes métodos o sistema é restringido ao tratamento dos elétrons da camada de valência, considerando-se os elétrons das camadas internas "congelados" e representados com o núcleo. Estes métodos são fortemente parametrizados, contendo aproximações adicionais para simplificar o processo de cálculo e utilizando parâmetros derivados de uma grande variedade de informações experimentais, tais como geometria de equilíbrio, calores de formação, momentos dipolo e potencias de ionização. Desta forma, os cálculos semi-empíricos são simplificados, reduzindo o custo computacional e permitindo que estes métodos sejam utilizados para moléculas grandes, com bons resultados.

Dentre os métodos semi-empirícos mais utilizados encontramos: AM1 [82], PM3, MNDO, ZINDO [79,80]. O que distingue os métodos semi-empíricos entre si é, principalmente, a escolha dos parâmetros usados para as aproximações. Uma das limitações para a aplicação de tais métodos à modelagem para catálise heterogênea é a pouca disponibilidade de parâmetros para metais de transição. Apenas alguns poucos contam com tais parâmetros (ZINDO, MINDO/SR e PM3) [79,80].

4.2.2.2 Métodos ab initio

Estes métodos partem de equações fundamentais da mecânica quântica para determinar propriedades de sistemas moleculares, sem o uso de quaisquer informações experimentais sobre esses sistemas [83]. Esses cálculos têm naturalmente um custo computacional superior aos anteriores, já que envolvem equações muito mais complexas. Por outro lado, os resultados obtidos através deles são muito mais confiáveis e, portanto, se o tamanho do sistema permitir, eles devem ser preferencialmente empregados.

Existem vários métodos ab initio, os quais se diferenciam pelo grau de simplificações aplicadas. Os métodos ab initio mais simples baseiam-se na teoria Hartree-Fock (HF), a qual considera a interação elétron-elétron como uma interação com um campo médio, ou seja, a influência que cada elétron exerce sobre o outro não é considerada. Pela teoria HF, a probabilidade de se encontrar um elétron em uma determinada região do espaço é função apenas da distância do núcleo, e não da distância dos demais elétrons. Desta forma, as energias calculadas pelo método HF são sempre superestimadas, sendo que a diferença entre esta energia e a energia real é denominada energia de correlação. Como o próprio nome diz, a energia de correlação está relacionada ao movimento correlacionado dos elétrons, ou seja, o movimento de um elétron na presença dos demais elétrons.

Em um modelo ab initio combinam-se os métodos teóricos com uma representação matemática dos orbitais atômicos, denominada base. Esta base define o número de funções de onda que representarão um orbital e vai desde a base mínima às bases estendidas, como funções difusas e de polarização [^{79,80}].

4.2.2.3 Métodos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Esses métodos baseiam-se no teorema de Hohenberg-Kohn e partem da premissa de que a energia de uma molécula pode ser determinada a partir da densidade eletrônica, ao invés da função de onda. Os métodos DFT são freqüentemente considerados como ab initio, embora alguns parâmetros empíricos sejam utilizados.

A principal vantagem destes métodos é a inclusão da correlação eletrônica em um custo computacional equivalente ao custo de um cálculo HF. Suas desvantagens consistem em ser um método parametrizado e em não existir uma hierarquia entre os diferentes funcionais.O desempenho de um dado funcional deve ser avaliado pela comparação com dados experimentais, não existindo nenhum modo sistemático de melhorar a sua qualidade.

Segundo a teoria do funcional da densidade, todos os termos componentes da energia eletrônica, com exceção da energia de repulsão nuclear, são funções de ρ , a densidade eletrônica total. Kohn e Shan propuseram que, a partir de um sistema de referência com N elétrons, que não interagem entre si, submetido a um potencial externo e representado por um conjunto de funções auxiliares (ϕ i), pode-se obter N equações monoeletrônicas (com inclusão da correlação) a um custo computacional equivalente ao do cálculo HF. A seguir na equação 4.5 é apresentada a expressão geral das equações de Kohn e Shan.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_{i}^{2} + \nu_{ext} + \nu_{coul} + \nu_{xc}\right)\varphi_{i} = \varepsilon_{i}\varphi_{i}$$
equação 4.5

No primeiro membro da equação, o primeiro termo é cinético, o segundo são os potenciais elétron-núcleo e núcleo-núcleo, o terceiro termo refere-se ao potencial de repulsão elétron-elétron e o último é o potencial de troca, que inclui o restante das interações elétron-elétron. Nota-se que a correlação eletrônica está embutida no potencial vxc. Esse potencial é dividido em duas partes: o potencial de correlação e o potencial de troca. Ambos os componentes desse

potencial podem ser classificados como funcionais locais (LDA), que dependem exclusivamente da densidade eletrônica, e funcionais corrigidos pelo gradiente (NLDA), que dependem tanto da densidade eletrônica quanto de seu gradiente. Normalmente, um funcional LDA é melhorado com a introdução de gradientes da densidade [77]. Métodos DFT puros mesclam um funcional de troca com um funcional de correlação. No caso do método BLYP, mescla-se o funcional de troca NLDA de Beck [84] com o funcional de correlação NLDA de Lee, Yang e Parr. Ultimamente, os funcionais híbridos têm estado em voga. O método B3LYP é um deles. Tais métodos consistem na construção de um funcional que é um misto do funcional de troca de HF com o funcional de troca e de correlação DFT, o que permite usar ciclos SCF para solucionar a equação de Kohn-Shan.

O funcional B3LYP contém um termo de troca desenvolvido por Becke (indicado pela letra B), e um termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr (indicado pela sigla LYP) e ainda três parâmetros empíricos escolhidos para otimizar sua performance (indicado pelo número 3) [79,80].

4.2.4 Considerações finais na seleção do método de modelagem

A decisão sobre que método ou nível de cálculo a se usar exige alguns cuidados. Por exemplo, para o uso de um método semi-empírico é necessário que os parâmetros do sistema em estudo estejam bem determinados e sejam confiáveis. Para usar um método ab initio, é preciso ter alguma idéia da influência de alguns fatores sobre o sistema, por exemplo, a multiplicidade de spins (sinpleto, tripleto, etc.), o nível de deslocalização dos elétrons ligantes, a presença de carga sobre o sistema e a ocorrência de interações a longa distância (sem sobreposição de orbitais). O grau de confiabilidade dos resultados obtidos depende, portanto, de uma boa escolha dos métodos a serem utilizados. Tal escolha envolve não somente os critérios apontados acima, mas também os de ordem prática, como o tempo de computação. É preciso

que haja um equilíbrio satisfatório entre o nível de confiabilidade dos resultados obtidos por um dado método (ou base) e o seu custo computacional.

No estudo quântico da catálise homogênea têm sido amplamente utilizados métodos semiempíricos: AM1, PM3 e MNDO [85,86]. Nas reações de transesterificação de triglicerídeos para produzir biodiesel, todas as espécies envolvidas nos mecanismos de reação são átomos de C, H e O. Estas estruturas moleculares são bem parametrizadas pelos métodos semi-empíricos. Além disso, estes métodos são recomendáveis para o estudo de moléculas grandes. Conhecendo que uma molécula de triglicerídeos pode ter mais de 100 átomos na sua estrutura, a utilização destes métodos reduziria o tempo e custo operacional. O estudo cinético dos mecanismos de reação que serão realizados neste trabalho, utilizando a catálise homogênea, será feito aplicando o método semi-empírico AM1.

Na seleção do método para a modelagem molecular na catálise heterogênea é preciso considerar:

- 1. A presença de outras espécies que não são C, H e O na reação, sendo os sítios ativos alguns metais alcalinos e alcalino-terrosos: Na, K, Mg, Al, Zn, Cs.
- A modelagem molecular tem que incluir além da reação química, as etapas relacionadas à superfície catalítica: as etapas de adsorção e dessorção.

Na modelagem molecular de sistemas heterogêneos, a superfície catalítica é tratada como um aglomerado (cluster) de átomos [85]. Nesse aglomerado, o número de átomos é reduzido se comparado ao tamanho da superfície catalítica como um todo. A grande vantagem do modelo de aglomerado é a possibilidade de usar métodos de cálculo mais rigorosos (ab initio). O que torna esta estratégia válida é o fato da catálise heterogênea ser um fenômeno essencialmente local (sítio ativo). No entanto, efeitos não-locais (da rede cristalina) não podem ser excluídos. Isso deixa claro que o maior problema na aplicação dos modelos de aglomerados é alcançar um perfeito balanceamento entre o número de átomos do aglomerado e o nível de cálculo

empregado, sendo importantíssima a seleção do tamanho do cluster para o estudo das propriedades de adsorção e dessorção.

Tem sido demonstrado que os métodos ab initio e DFT são os mais recomendados para estudar estes sistemas catalíticos heterogêneos [87]. Por esse motivo os cálculos para o estudo da catálise heterogênea foram realizados utilizando a Teoria do Funcional da Densidade a nível B3LYP com o conjunto de base LANL2DZ.

4.3. Fundamentos teóricos para o estudo cinético

4.3.1 Estado de transição. Energia de Ativação

Para se compreender o processo, e poder interferir nele, é preciso conhecer o seu mecanismo. Uma das ferramentas mais adequadas para isso são os cálculos químicos computacionais. Estes já vêm sendo empregados com sucesso no campo da catálise, ajudando a descrever processos e a propor mecanismos e modelos cinéticos para as mais diversas reações químicas [85].

Num mecanismo de reação as espécies envolvidas têm energias diferentes e, a cada etapa, a transformação de uma espécie na subsequente passa necessariamente por um complexo ativado (um intermediário de alta energia). A Figura 4.1, a seguir, apresenta um gráfico bidimensional relacionando a energia com uma coordenada de reação ao longo de uma etapa de um mecanismo hipotético.

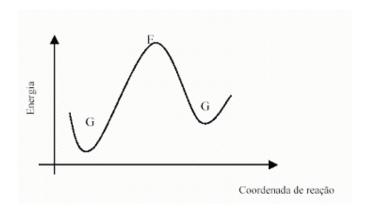


Figura 4.1 Posicionamento relativo da estrutura de equilíbrio (G) e do estado de transição (E)

Considerando um espaço n-dimensional, a região correspondente às conformações do complexo ativado é o estado de transição (E) [88].

A diferença de energia entre o reagente e o complexo ativado é a energia de ativação. Quanto maior for a energia de ativação, tanto menor será a velocidade da reação. Cada etapa ao longo do mecanismo tem sua própria barreira energética. A etapa mais importante é aquela que apresenta maior energia de ativação. Essa etapa irá controlar a velocidade de toda a reação. Por isso, ela é chamada de etapa controladora (ou limite ou lenta) da reação.

A catálise é o fenômeno da modificação da velocidade de uma reação química pela ação de uma substância, o catalisador, que não se altera quimicamente no decorrer da reação, mas altera a energia de ativação da reação. [89,90]

No caso da catálise heterogênea, que é um fenômeno de superfície, estão envolvidas outras etapas, além da reação em si. Não existe uma etapa lenta comum a todos os processos heterogêneos. Qualquer das etapas pode ser a determinante da velocidade. Assim, um estudo mais detalhado de cada uma das etapas é primordial para um perfeito entendimento do processo como um todo.

Através dos cálculos quânticos pode-se explicar a influência das condições experimentais sobre a velocidade de reação, temperatura, efeito de solvente, catalisador utilizado, concentração dos reagentes, entre outras condições.

4.3.2 Teoria dos orbitais moleculares

De acordo com a Teoria dos orbitais moleculares (OM), os elétrons da camada de valência são influenciados pelos núcleos dos átomos como também pelos demais elétrons da molécula. Elétrons em camadas no interior localizam-se em um átomo particular, enquanto elétrons da camada de valência podem localizar-se em um átomo qualquer ou grupo de átomos. Os elétrons da camada de valência são os que participam efetivamente na formação das ligações químicas. Os orbitais atômicos dos átomos que se combinam entre si numa molécula são

limitados pela simetria molecular e simetria dos orbitais envolvidos. A mais efetiva combinação dos orbitais atômicos é alcançada pela combinação dos orbitais atômicos de energia similar.

A combinação de todos os orbitais de energia equivalente, que é consistente com a simetria dos orbitais em uma molécula, gera os orbitais moleculares que são geralmente considerados combinações lineares dos orbitais atômicos. Desta maneira, é possível obter as funções de onda dos orbitais moleculares envolvidos em uma determinada molécula.

O estudo dos orbitais de fronteira é um passo inicial na compreensão dos mecanismos de reação, uma vez que nos leva as informações relevantes sobre os orbitais e, principalmente, dos estados energéticos destes. Essas informações relativas aos orbitais de fronteira HOMO (Orbital de mais alta energia ocupado) e LUMO (orbital de mais baixa energia desocupado), geralmente podem ser correlacionadas com a reatividade dos compostos envolvidos na reação. A princípio, são estes orbitais que interagem promovendo a reação química. Vários dos estudos das reações químicas, através da química computacional são baseados na teoria de OMF (Orbitais Moleculares de Fronteira: HOMO-LUMO) [91,92,93].

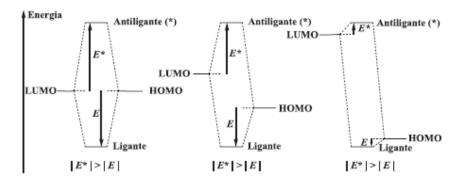


Figura 4.2. Diagrama da combinação orbitais HOMO e LUMO.

O diagrama de orbitais apresentado na Figura 4.2 mostra que quando se combina um orbital ocupado com outro orbital desocupado, ocorre sempre certa diminuição de energia potencial,

porque os dois elétrons podem ir ambos para o orbital ligante. Esta diminuição de energia, no entanto, é bem maior quando a diferença de energia entre HOMO e LUMO é pequena. Quando duas moléculas se aproximam para reagir, ocorre recombinação de todos os orbitais. A combinação de orbitais que contem dois elétrons cada um resulta em um aumento de energia potencial. Por isso, a diminuição de energia potencial pela combinação HOMO + LUMO tem que ser superior ao aumento mencionado para que o produto tenha menor energia que os materiais de partida. É essencial, portanto, que a diferença de energia entre HOMO e LUMO seja relativamente pequena.

Por conseguinte, quanto menor for a diferença de energia entre o orbital HOMO do reagente A e o orbital LUMO do reagente B (e vice-versa), mais fácil será a reação entre as duas espécies envolvidas.

CAPITULO 5. CATÁLISE HOMOGÊNEA

5.1 Introdução

O presente capítulo apresenta o estudo experimental e teórico das reações de transesterificação básica de óleo de pinhão manso utilizando catalisadores básicos homogêneos. Serão descritas as metodologias utilizadas e os resultados obtidos experimentais e teóricos do estudo das reações com metanol e etanol, que permitiram definir o mecanismo de reação, a etapa controladora e as condições que maximizam a conversão final.

5.2. Catalisadores homogêneos básicos

5.2.1 Catalisadores homogêneos

Atualmente, a maioria da produção industrial de biodiesel no mundo é realizada a partir da transesterificação do óleo vegetal por um processo catalítico homogêneo básico.

Os catalisadores mais utilizados na catálise básica são bases fortes como NaOH, KOH, carbonatos, metóxidos, etóxidos e, em menor grau, propóxidos e butóxidos de sódio e de potássio.

Uma vez dissolvidos em álcool, os hidróxidos geram o respectivo metóxido ou etóxido mais água, essa água gerada é prejudicial à reação, promovendo saponificação. O KOH embora mais caro, gera menos problemas de sabões do que o NaOH e quando neutralizado com ácido fosfórico produz como resíduo o fosfato de potássio (K₃PO₄), um fertilizante que pode ser aproveitado [⁹⁴, ⁹⁵].

Os hidróxidos alcalinos (NaOH ou KOH), apesar de serem mais baratos que os alcóxidos metálicos, são menos reativos, sendo capazes de fornecer rendimentos elevados se houver um

acréscimo nas quantidades de catalisador adicionadas. Entretanto, a utilização de hidróxidos introduz água no meio reacional, o que provoca a hidrólise dos ésteres formados.

Os metóxidos são mais efetivos do que os hidróxidos correspondentes e em porções baixas fornecem rendimentos em ésteres alquílicos de até 98%, sendo os alcóxidos de sódio os mais utilizados [96]. Como desvantagem requer condições rigorosamente anidras para que não ocorra a sua hidrólise.

5.2.2 Mecanismo e cinética de reação

Para a aplicação industrial de qualquer reação, é muito importante a medição precisa da velocidade de reação química, para a avaliação do potencial econômico da reação. Essa é uma atividade que extrapola a termodinâmica, já pertencendo ao campo da cinética. Enquanto as principais grandezas termodinâmicas são definidas pelos estados inicial e final do sistema, os fatores associados à velocidade da reação normalmente dependem do caminho seguido pelas espécies envolvidas na reação. Se aceita amiúde que exista uma seqüência de etapas pelas quais reagentes e intermediários da reação passam até se converterem em produtos. Essas etapas em conjunto são conhecidas como o mecanismo da reação. [97,98]

Como foi descrito na seção 2.2.1. a transesterificação consiste de reações consecutivas e reversíveis. O triglicerídeo é convertido consecutivamente em diglicerídeo, monoglicerídeo e finalmente em glicerol, havendo a liberação de uma molécula de éster alquílico em cada etapa. Embora o mecanismo reacional da transesterificação dos triglicerídeos por catálise básica homogênea tenha sido estudado por vários pesquisadores [99, 100, 101, 102, 103] ainda não está totalmente determinado. Vários mecanismos têm sido propostos para tentar explicar o que acontece durante cada etapa da reação, e os mais aceitos são descritos a seguir.

Ma et al. (1998) e L.C. Meher et al (2006) [100,101] definem a formação de dois intermediários representados na Figura 5.1.

Pré-etapa
$$OH^- + R'OH \longrightarrow R'O^- + H_2D$$

NaOR' $\nearrow R'O^- + Na^+$

Etapa 1 OR

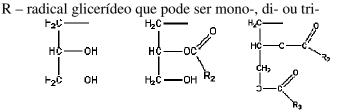
RO $CR_1 + R'O^- \longrightarrow R_1 \longrightarrow C \longrightarrow C$

Etapa 2 OR
 $R_1 \longrightarrow C \longrightarrow C \longrightarrow R'OH \longrightarrow R_1 \longrightarrow C \longrightarrow C \longrightarrow C$

Etapa 3 $R_1 \longrightarrow C \longrightarrow C \longrightarrow R_1COOR' + ROH$
 OR'
 OR'
 OR'
 OR'
 OR'
 OR'
 OR'
 OR'

Figura 5.1. Mecanismo 1 de reação da catálise básica homogênea sugeridos por Ma e Meher, 1998 e 2004, respectivamente

Onde: R' – grupo alquílico do álcool, geralmente CH_3 - ou C_2H_5 -



R₁, R₂, R₃ cadeia alifática dos ácidos graxos, que pode ter ou não ligações duplas.

Neste mecanismo, o passo inicial da reação é a formação de um íon alcóxido pela adição de bases fortes. A primeira etapa é o ataque nucleofílico ao átomo de carbono da carbonila do glicerídeo pelo ânion alcóxido, formando o primeiro intermediário tetraédrico. Na segunda etapa este intermediário tetraédrico reage com uma molécula de álcool para regenerar o alcóxido, formando o segundo intermediário tetraédrico e por último ocorre um rearranjo deste intermediário, resultando na formação do éster e do glicerol.

Outro mecanismo de transesterificação, apresentado na Figura 5.2, proposto por Freedman, B et al (1984) e Ulf Schuchardt (1998) [102,103] expõe que, uma vez formado o intermediário tetraédrico 1, no passo 3 o par de elétrons livres do oxigênio se desloca até o carbono, provocando a saída do ânion do glicerol e formando o éster. A quebra da ligação entre o oxigênio do glicerol e o carbono do éster ocorre rapidamente.

Figura 5.2. Mecanismo 2 para a reação da catálise básica homogênea sugerido por Freedman e Schuchardt, 1984 e 1998, respectivamente.

R₁, R₂, R₃ cadeia alifática dos ácidos graxos, que pode ter ou não ligações duplas.

Neste trabalho será estudado, desde o ponto de vista teórico, qual destes mecanismos é mais provável.

As principais questões a cerca de uma reação química são se ela realmente ocorre e em que extensão (rendimento). Tais perguntas encontram respostas através da análise das grandezas termodinâmicas (energia livre e constante de equilíbrio) correspondentes ao processo em estudo. Contudo, sob um ponto de vista prático, essas respostas parecem não ser suficientes. Se a reação química ocorre e seu rendimento é excelente, então se poderia pensar que a sua aplicação industrial seria um sucesso garantido. Entretanto, somente respondendo às duas primeiras e fundamentais questões, não se tem ainda informação suficiente para se assegurar de que o processo será realmente viável. Na verdade, ficaria faltando conhecer um outro parâmetro essencial da reação. Isso conduz a uma terceira questão, não menos importante do

que as anteriores: o tempo necessário para que a reação ocorra. A velocidade da reação química é altamente relevante para sua utilização em grande escala.

Conhecida a cinética da reação, pode ser projetado o sistema reacional no caso de ser implantada uma unidade industrial. Podem ser calculados o volume do reator e, consequentemente, o tamanho de todos os equipamentos da planta.

Sabemos que a velocidade da reação pode ser expressa em termos da taxa de variação da concentração das substâncias envolvidas com o tempo [104].

$$(-r_A) = k C_A^{\alpha} C_B^{\beta}$$
.....equação 5.1

Onde:

(-r_A) : taxa de reagente limite A (nosso caso óleo de pinhão manso)

k: Constante de velocidade da reação, cuja unidade varia com a ordem da reação;

C_A e C_B: Concentrações, em mol/litro, dos reagentes A(óleo) e B(álcool), respectivamente.

 α e β : números adimensionais, geralmente positivos e pequenos, representam as ordens de reação em relação aos reagentes A e B respectivamente.

A partir de dados de conversão contra tempo, pode-se calcular os parâmetros cinéticos. A taxa de reação pode-se exprimir também como:

$$(-r_A) = C_{Ao} dX_A/dt$$
equação 5.2

Juntando a eq 5.1 e 5.2 e conhecendo que:

$$C_A = C_{Ao} - C_{Ao} X_A$$

$$C_B = C_{Ao} [C_{Bo} / C_{Ao} - (b/a)*X_A]$$
 Sendo a e b os coeficientes estequiométricos da reação.

Obtém-se que:

$$dX_A/dt = k C_A^{\alpha} C_B^{\beta}/C_{Ao}$$

$$dX_{A}/dt = k/C_{Ao} \left[\left[C_{Ao} \left(1 - X_{A} \right) \right]^{\alpha} \left[C_{Ao} \left[C_{Bo} / C_{Ao} \right. - (b/a) * X_{A} \right]^{\beta} \right] equação 5.3$$

Com a aplicação de métodos derivados e integrais, pode-se determinar as constantes cinéticas e as ordens de reação em relação a cada reagente.

Os estudos cinéticos de transesterificação metílica por catálise básica disponíveis na literatura [96,105,106,107,108] apontam às seguintes considerações:

- a) Ocorrem variações significativas na taxa de reação, dependendo da fonte oleaginosa utilizada como matéria-prima.
- b) O mecanismo de reação é de segunda ordem em relação ao óleo e zero ou próximo a zero para a concentração do álcool, sendo a influência de um maior volume proporcional de álcool no meio reacional (que corresponde a uma maior razão molar álcool/óleo) geralmente associada ao efeito repressivo sobre a reação paralela de saponificação e não a um efeito sobre a reação de transesterificação em si. Para a transesterificação butílica foram encontradas cinéticas de pseudo-primeiro ordem [96].

Admitindo como inicialmente válidas as considerações anteriores para uma reação homogênea por catálise básica e a volume constante de álcool/óleo, a equação 5.3 pode ser descrita da seguinte maneira:

$$dX_{A}/dt = k C_{Ao}^{\alpha-1} (1-X_{A})^{\alpha}$$
.....equação 5.4

5.3 Transesterificação básica homogênea dos óleos vegetais

A transesterificação por catálise básica homogênea apresenta como desvantagem a necessidade de um meio reacional muito mais anidro do que a catálise ácida, para evitar a formação de emulsões na transesterificação de óleos vegetais, provocada pela formação de sabões (Reação de saponificação, Figura 5.3). [109]

$$R \xrightarrow{O} H_{2}O \xrightarrow{R} OH + R'OH$$

$$R \xrightarrow{O} H_{2}O \xrightarrow{R} OH + H_{2}O$$

Figura 5.3. Reação de saponificação dos ésteres.

Apesar disso, as reações utilizando catalisadores básicos são cineticamente favorecidas em relação às que usam catalisadores ácidos, requerem menor razão molar álcool/óleo, podendo

ser efetuadas à temperatura ambiente, e são aproximadamente 4000 vezes mais rápidas do que a catálise ácida utilizando a mesma quantidade de catalisador ácido. Outra vantagem é que a catálise básica processa-se sob condições operacionais mais brandas, tornando o meio reacional menos corrosivo à superfície dos reatores. Esses parâmetros tornaram a transesterificação de óleos vegetais via catálise básica mais interessante nos processos industriais.

Entretanto, devido à possibilidade de saponificação, o processo é limitado a óleos de baixa acidez, de maior preço, requerendo a utilização de metanol e etanol anidro, que são mais caros que seus correspondentes hidratados. [110] A separação, recuperação e purificação do glicerol e dos catalisadores são dispendiosas e demoradas. O tempo de reação necessário é relativamente longo, e como o processo transcorre em reatores agitados, o consumo energético é alto e os custos associados também são. Assim, embora seja esta a melhor alternativa no presente, ainda está longe de ser otimizada, sendo este um dos principais objetivos do presente trabalho.

5.3.1 Influência dos principais parâmetros operacionais

As variáveis consideradas mais importantes que influenciam na conversão e na taxa de reação de transesterificação para a produção de biodiesel são: qualidade da matéria-prima, álcool utilizado e relação molar álcool/óleo, tipo e concentração do catalisador, temperatura, tempo de reação, velocidade de agitação.

5.3.1.1 Qualidade da matéria-prima

A qualidade do óleo utilizado mede-se pelo conteúdo de ácidos graxos livres (teor de acidez) e teor de água.

As matérias-primas usadas na catálise básica devem possuir certas especificações. Os óleos devem possuir um conteúdo de ácidos graxos livres inferior a 1 e todos os reagentes e materiais devem ser anidros. [99, 111, 112]

Ma. e colaboradores (1998) enfatizaram a importância de um baixo conteúdo de acidez dos óleos utilizados na transesterificação, recomendando um teor de ácidos graxos livres inferior a 0,5 %p/p [100].

Se o valor de acidez for superior, será necessária uma maior quantidade de álcalis para neutralizar os ácidos graxos livres.

A presença de água favorece a formação de sabão, com um maior consumo de catalisador e redução da eficiência da reação. Os sabões resultantes causam um acréscimo na viscosidade e formação de gel, tornando mais complexa a posterior separação do glicerol. O conteúdo de água apresenta maior influência no processo de transesterificação do que os ácidos graxos livres. Os óleos que apresentam ácidos graxos livres inferior a 1 %, são ideais para a produção de biodiesel por catálise básica, mas poderão ser utilizados óleos com acidez entre 1-3%, dependendo do ajuste dos outros parâmetros reacionais, e obter-se altas conversões de biodiesel. Exemplo, Alcântara e colaboradores (2000) obtiveram biodiesel a partir de óleo de fritura com acidez superior a 0,5 % [113], Nye e colaboradores (1983) produziram biodiesel por catálise básica para óleos com acidez de 1,5 %. [114]

Uma comparação entre óleos refinados e óleos utilizados em fritura, para o caso da canola foi realizada recentemente por Leung e Guo (2006) [115]. A concentração de hidróxido de sódio foi variada entre 0,5 e 1,6%. A temperatura empregada estava na faixa entre 30 e 70°C, e a razão molar metanol/óleo variou entre 3 e 11. Neste artigo, foi notada semelhança de comportamento

entre os dois diferentes tipos de óleo durante a reação, mas em condições diferentes de temperatura e tempo de reação. Para o óleo refinado, a conversão máxima de 98% foi alcançada em 60 minutos, a 40°C, utilizando 1% de hidróxido de sódio como catalisador (porcentagem mássica em relação ao triglicerídeo). Já para o óleo usado em fritura, a conversão de 94% foi obtida em 20 minutos, a 60°C, utilizando 1,1% de hidróxido de sódio como catalisador. A Figura 5.4 mostra o efeito da concentração de catalisador, comparando os 2 tipos de óleo [115].

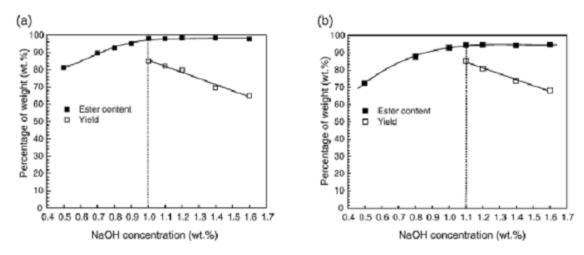


Figura 5.4: Comparação da quantidade de catalisador para a transesterificação de: (a) óleo refinado; (b) óleo usado em fritura [115]

Tomasevic e Siler-Marinkovic (2003) também compararam óleo refinado e óleo usado em frituras, mas para o óleo de girassol [105]. As reações foram realizadas à temperatura ambiente, com hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio como catalisador, em uma proporção que variou entre 0,5 e 1,5%. Em todos os ensaios, o tempo reacional utilizado foi o mesmo: 30 minutos. As razões molares metanol/óleo estudadas foram 4,5, 6 e 9. Em algumas das condições reacionais utilizadas foi possível obter ésteres metílicos que cumpriam as especificações de biodiesel europeus em termos de acidez, índice de cetano, viscosidade e número de iodo. As conversões obtidas são maiores que 90% [105]. De forma semelhante a Leung e Geo (2006), concluíram que houve comportamento semelhante para os dois tipos de

óleo. Para uma razão molar igual a 6 com 1% de catalisador, a reação do óleo usado em fritura foi bem-sucedida. Este tipo de óleo, a exemplo dos resíduos ácidos, permite uma redução de custos no processo, mas podem ser necessárias etapas de tratamento como filtração e desidratação. Por essa razão, se os teores de ácidos graxos livres forem altos, com valores entre 1-20%, se recomenda a catálise ácida.

5.3.1.2 Relação molar álcool/óleo e tipo de álcool

É uma das mais importantes variáveis que afetam a conversão de ésteres. A razão estequiométrica da transesterificação requer 3 mols de álcool por mol de triglicerídeo, obtendo 3 mols do éster e um mol de glicerol.

Altas razões molares favorecem conversão total de óleo a éster em um curto período de tempo. A razão molar está fortemente associada com o tipo de catalisador utilizado. Na catálise ácida precisa-se muito maior razão álcool/óleo para obter a mesma conversão em um mesmo período de tempo.

Na catálise básica homogênea, além da reação de transesterificação pode ocorrer a reação de saponificação (Figura 5.3).

(-r)
$$_{trans.}$$
 = k_{trans} $~C^{\alpha}_{~\'{a}lcool}$ $~C^{\beta}_{~\'{o}leo}$ equação 5.5

$$(-r)_{sapon.} = k_{sapon.} C^{\gamma}_{álcool} C^{\theta}_{óleo} / C^{\eta}_{álcool}$$
equação 5.6

Pelas equações da taxa de reação anteriores, o aumento excessivo da concentração de álcool deve aumentar a possibilidade de ocorrência da reação de transesterificação, sendo (-r)_{trans.} > (-r)_{sapon.}

De acordo com o que foi dito anteriormente, exige-se que a razão álcool /óleo seja superior a 6, mas não deve ser superior a 9, porque o óleo ficaria diluído no álcool, reduzindo-se a concentração de óleo e, por conseguinte, a velocidade de reação de transesterificação (-r)_{trans}. Freedman et al. (1984) estudaram o efeito da razão molar (variando de 1:1 até 6:1) na conversão de óleos vegetais em éster [103]. Óleos de soja, girassol e óleo de algodão

apresentaram comportamentos similares e resultaram em altas conversões (93-98%), com uma razão molar de 6:1. Este resultado é confirmado por Tomasevic & Marinkovic (2003) para a transesterificação de óleo de fritura usado com metanol [105] e por Nye e colaboradores (1983) para a produção de biodiesel metílico a partir de óleo de colza usando NaOH e KOH na proporção 1 % (p/p) em relação a quantidade inicial de óleo [114].

Já Antolín et al. (2001) apresentam 9:1 como razão molar álcool / óleo ótima para a transesterificação metílica de óleo de girassol. Foram utilizadas temperaturas reacionais de 60°C e 70°C [¹⁰⁶].

Existem poucos dados sobre a razão molar ótima para a transesterificação etílica de triglícerídeos. Para a produção de biodiesel a partir de óleo de amendoim, uma proporção molar inicial etanol /óleo de 6:1 foi considerada a mais adequada [116].

Com relação ao tipo de álcool a utilizar, o metanol e o etanol são os álcoois primários mais produzidos em escala industrial e seus usos nas reações de transesterificação têm sido freqüentes. [117] A utilização de metanol na transesterificação de óleo vegetal apresenta como vantagens: o fato do metanol comercial ser mais facilmente obtido com baixo teor de água do que o etanol; a rota industrial metílica ser um processo que utiliza menores equipamentos e tem um menor consumo energético, sendo mais econômica e com maior produtividade se comparada nas mesmas condições à rota etílica; de se obter rendimentos em ésteres numa maior velocidade reacional e com menor consumo de álcool; de no decorrer da reação haver a espontânea separação dos ésteres metílicos do glicerol.

A rota metílica possui as desvantagens do fato de que o metanol que, embora possa também ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente obtido de fontes fósseis. Além disso, o metanol é um reagente de alta toxicidade.

O etanol apresenta como desvantagem possuir uma cadeia mais longa do que o metanol, tornando os ésteres etílicos produzidos mais miscíveis no glicerol, prejudicando a separação de fases. Entretanto, por possuir um carbono a mais na molécula, os ésteres etílicos elevam o número de cetano otimizando a combustão nos motores diesel. Um outro inconveniente do etanol é a presença de um maior teor em água, fato prejudicial para o processo de transesterificação, mas que pode ser evitado utilizando-se etanol anidro, cujo processo produtivo industrial brasileiro já está bastante consolidado (embora seja considerado etanol anidro pela ANP a uma concentração de 99,3 %). A grande vantagem do etanol para o Brasil é, além do fato de ser menos tóxico do que o metanol, o de ser um combustível renovável produzido a preços competitivos [117].

5.3.1.3 Tipo e concentração do catalisador

Para a produção de biodiesel, podem ser utilizados catalisadores básicos ou ácidos. A escolha da natureza do catalisador depende da acidez da matéria-prima a ser utilizada no processo. A taxa de reação, para catalisadores básicos, é de cerca de 4000 vezes maior do que para catalisadores ácidos, quando a mesma quantidade é utilizada [118].

A natureza do catalisador, juntamente com a sua quantidade, é um dos aspectos mais estudados a respeito da produção de biodiesel. Os catalisadores homogêneos, por apresentarem vantagens de maiores conversões em menores tempos e tornarem o processo mais simples, têm sido bastante pesquisados.

Vicente et al. (1998) produziram biodiesel por transesterificação metílica de óleo de girassol utilizando NaOH como catalisador e encontraram como condição ótima a concentração de 1,3 % (p/p) em relação à massa inicial de óleo para temperaturas entre 20-50°C [107]. A otimização da metanólise de óleo de girassol em termos da quantidade de catalisador também foi efetuada por Antolín et al. (2002) utilizando hidróxido de potássio. As melhores conversões foram obtidas com uma proporção 0,28 % (p/p) em relação à massa inicial de catalisador. Já para a transesterificação de óleo de fritura usado, KOH apresentou melhores resultados como

catalisador em relação ao NaOH, sendo a concentração otimizada de 1% (p/p) em relação à massa inicial de óleo [106].

Antolin *et al.* (2002) utilizaram concentrações mais baixas de catalisador (0,28% e 0,55% de hidróxido de potássio) na transesterificação de óleo de girassol em um reator em batelada. A razão molar metanol/óleo foi variada entre 6 e 9, e a temperatura foi variada entre 60 e 70°C. Os melhores resultados foram obtidos a 70°C com 0,28% de catalisador. A conversão atingida foi acima de 96% [¹⁰⁶].

Vicente *et al.* (2004) compararam quatro catalisadores na transesterificação do óleo de girassol: metóxido de sódio, metóxido de potássio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio. Todas as reações foram feitas a 65°C com 1% em massa do catalisador. A razão molar metanol/óleo utilizada foi igual a 6. O metóxido de sódio e o metóxido de potássio apresentaram maiores rendimentos. A saponificação foi mais evidente com os hidróxidos, pois seu grupo hidroxila faz com que a saponificação ocorra mais facilmente, comparando-se com os metóxidos [¹¹⁹]. Estes resultados encontram-se sumarizados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Rendimentos dos catalisadores básicos [119]

Catalisador	Rendimento %
Metóxido de sódio	98,6
Metóxido de potássio	97,5
Hidróxido de potássio	90,1
Hidróxido de sódio	85,2

Meher *et al.* (2006) utilizaram hidróxido de potássio como catalisador, em concentrações entre 0,25 e 1,5%. A temperatura variou entre 37 e 65°C e a razão molar, entre 6 e 24. Para razão molar igual a 6 e concentração de catalisador igual a 0,25%, a conversão obtida foi pouco acima de 50%. Já para concentrações entre 0,5 e 1,5% com a mesma razão molar, a conversão apresentou pouca diferença, mantendo-se na faixa entre 88 e 94%. Mantendo-se a concentração de catalisador fixa em 1%, a variação da razão molar entre 6 e 24 não levou a diferenças no

rendimento final, tendo todas as reações rendimento de cerca de 97%. A condição ótima obtida foi com 1% de catalisador e razão molar 6, por 3 horas [120].

Apesar das desvantagens tecnológicas e ambientais, as condições operacionais mais brandas utilizadas na transesterificação homogênea fazem com que os catalisadores básicos homogêneos ainda sejam os mais utilizados industrialmente.

5.3.1.4 Tempo de reação

Normalmente o grau de transesterificação aumenta com o tempo. Em relação à influência do tempo de reação, Freedman et al. (1986) transesterificaram óleos de sementes de algodão, girassol e óleo de soja sob condições de metanólise de 6;1, 0,5% de metóxido de sódio como catalisador a 60°C. Uma conversão de aproximadamente 80% foi observada após um minuto de reação com óleo de soja e óleo de girassol. Após uma hora, a conversão foi aproximadamente a mesma para todos os óleos [99]. Ma e colaboradores (1998) estudaram o efeito do tempo de reação na metanólise de sebo bovino. A reação apresentou taxas baixas durante o primeiro minuto, devido à dificuldade na dispersão e mistura do metanol no sebo bovino. No período de um até cinco minutos a reação se procede muito rapidamente. [100]

5.3.1.5 Temperatura

A temperatura na catálise básica também vai determinar o favorecimento de transesterificação ou da saponificação.

Analisando as equações de Arrhenius na forma linear para ambas as reações:

O aumento da temperatura favorece ambas as velocidades de reação, mas a saponificação se favorece ainda mais, por tal motivo seria aconselhável trabalhar à temperatura ambiente, o que tornaria a reação mais lenta. Recomenda-se que a temperatura não ultrapasse 60°C [111].

Existem estudos para a reação de transesterificação para diferentes temperaturas. Na metanólise do óleo de mamona em metil ricinoleato a reação se procede muito rapidamente na faixa de 20-35°C com NaOH como catalisador. Para transesterificação do óleo de soja com metanol utilizando 1% de NaOH como catalisador e relação molar metanol / óleo 6:1 foram utilizadas três diferentes temperaturas. Após seis minutos, as conversões foram de 94, 87 e 64 para 60, 45 e 32°C, respectivamente [111].

5.4 Estudo experimental da transesterificação básica do óleo de pinhão manso.

5.4.1 Metodologia

5.4.1.1 Materiais

Para a produção de biodiesel via catálise homogênea básica, foi utilizado um sistema reacional relativamente simples. Este sistema constitui-se de um balão de vidro de 500 mL, com 3 saídas. Na saída central, foi conectado o agitador mecânico. Em uma das saídas laterais, acoplou-se um condensador, utilizado para promover refluxo, evitando perdas de álcool. Na outra saída lateral, foi conectado um termômetro de mercúrio, para medida da temperatura, que foi mantida constante ao longo das reações. O aquecimento foi promovido por um banho de água, no qual o balão foi parcialmente imerso. Uma representação deste sistema está na Figura 5.5.

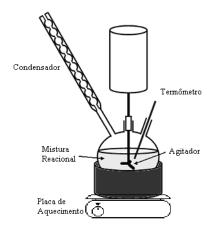


Figura 5.5. Sistema reacional utilizado nas reações.

Além do reator, foram utilizados: balança para pesagem dos reagentes (com precisão de 0,01g), funis de decantação (para separação das fases), provetas e béqueres de diversos volumes, placas de aquecimento e agitação (para a reação e evaporação de álcool e água do biodiesel). Além da matéria prima, que foi o óleo de pinhão manso fornecido pela Academia de Ciências de Cuba, caracterizado na Seção 3.2, foram utilizados outros compostos químicos como álcoois, catalisadores e outros insumos, que são descritos a seguir:

- Metanol e etanol. Ambos foram fornecidos pela Tedia do Brasil. A pureza mínima dos álcoois é de 99,5%.
- Catalisadores: Considerando um equilíbrio entre o custo e a eficiência do catalisador, foram selecionados como catalisadores básicos o Metilato de sódio (NaOCH₃), o
 Etilato de sódio (NaOC₂H₅) e o Hidróxido de potássio (KOH).

O metilato e o etilato de sódio foram fornecidos pela Basf. Por serem inflamáveis e pirofóricos, estes catalisadores foram fornecidos em soluções alcoólicas. O metilato de sódio foi diluído em metanol, a uma concentração de 30% em peso e o etilato de sódio, por sua vez, foi diluído em etanol, a uma concentração de 21% em peso.

O hidróxido de potássio, bastante empregado comercialmente, foi fornecido pela Vetec Química. A pureza mínima de ambos é 98%.

• Como substâncias auxiliares, foram utilizados água destilada e ácido cítrico (fornecido pela Spectrum, com pureza mímima de 99%) para lavagem do biodiesel formado. Para a lavagem do biodiesel formado, utiliza-se uma solução de ácido cítrico em água destilada, conforme será descrito adiante com mais detalhes.

5.4.1.2 Reações de transesterificação

Devido à acidez do óleo de pinhão manso ser superior a 1,5 mgKOH/g, para a aplicação da transesterificação básica homogênea foi necessário realizar um processo de pré-esterificação com ácido sulfúrico.

No sistema reacional da Figura 5.5, foram adicionados 100 g de óleo de pinhão manso, 40 g de metanol e 0,05 g de ácido sulfúrico concentrado. O acido sulfúrico foi misturado inicialmente com o 15% do metanol a utilizar. Terminado os 60 minutos de reação, o óleo de pinhão manso esterificado é aquecido a 130°C para remover o metanol hidratado. Verificado o valor de acidez (< 1,5 mgKOH/g) o óleo esterificado obtido passa para transesterificação.

Nas reações de transesterificação foram utilizados 100 g de óleo de pinhão manso préesterificado em cada experimento, as quantidades de álcool e catalisador foram definidas em função da massa de óleo. Todas as reações foram realizadas à temperatura de 50°C.

As reações de transesterificação foram realizadas no sistema definido na Figura 5.5. Inicialmente foi adicionado ao sistema o óleo de pinhão manso, aquecido à temperatura de 45°C. O catalisador foi dissolvido no álcool e adicionado ao reator. Durante o tempo de reação definido, a temperatura se manteve a 50°C e velocidade de agitação constante. Finalizada a reação o sistema é rapidamente esfriado e a fase glicerinosa é separada por gravidade. A fase menos densa, contendo a mistura de ésteres, é lavada com uma solução de água quente e 0,1 % de acido cítrico para a remoção do catalisador e o álcool não reagido. Finalmente o biodiesel foi secado.

Um planejamento de experimentos foi definido para selecionar as condições idôneas para o estudo cinético das reações. No estudo da cinética o acompanhamento das reações foi realizado através da retirada de amostras do meio reacional, em diferentes tempos de reação (0, 5, 10, 15, 30, 35, 40 e 45 minutos), que foram analisadas conforme definido na seção 5.4.1.2. As amostras foram coletadas em tubos de 10 ml, adicionando solução de 0.1% acido cítrico para neutralizar o catalisador. Depois das etapas de lavagem e secagem, as amostras foram caracterizadas.

5.4.1.3 Planejamento de experimentos

As variáveis de processo selecionadas para o estudo da catálise homogênea foram R, t e C, relativas à razão molar álcool/óleo, tempo de reação e concentração de catalisador, respectivamente. Na Tabela 5.2 mostram-se os níveis máximo e mínimo selecionados para cada variável. Tanto a seleção das variáveis como os valores definidos foram propostos considerando estudos previamente realizados (Seção 5.3.1).

Tabela 5.2. Matriz de experimentos de catálise homogênea.

racea 3.2. Frantiz de experimentos de entante nomo geneu.					
Variável	Metanol		Etanol		
	Níveis		Ní	veis	
	-1	+1	-1	+1	
R	6	9	6	9	
t (min)	30	60	30	60	
C (% m/m)	0,4	0,8	0,4	0,8	

Realizada a combinação entre as variáveis independentes com os seus respectivos níveis temse um planejamento experimental constituído de 11 experimentos como mostra a Tabela 5.3. A ordem de realização dos experimentos foi gerada aleatoriamente.

Tabela 5.3 Condições experimentais da transesterificação de óleo de pinhão manso com metanol e etanol (catalisador homogêneo)

Exp.	Ordem	Razão molar (R)	Concentração de catalisador, % (C)	Tempo de reação, min (t)	R	t	С
1	9	9	0,8	60	+1	+1	+1
2	8	9	0,8	30	+1	+1	-1
3	1	9	0,4	60	+1	-1	+1
4	4	9	0,4	30	+1	-1	-1
5	11	6	0,8	60	-1	+1	+1
6	7	6	0,8	30	-1	+1	-1
7	2	6	0,4	60	-1	-1	+1
8	3	6	0,4	30	-1	-1	-1
9	5	7	0,6	45	0	0	0
10	10	7	0,6	45	0	0	0
11	6	7	0,6	45	0	0	0

A partir dos resultados dos experimentos foram obtidas para cada catalisador as curvas cinéticas da reação (X_A contra tempo).

5.4.2 Resultados e Discussão

A seguir são mostrados os resultados das reações do óleo de pinhão manso com metanol e etanol com os catalisadores selecionados. A Tabela 5.4 mostra os resultados obtidos para os experimentos de óleo com metanol catalisada por hidróxido de potássio e metóxido de sódio. A Tabela 5.5 mostra os resultados obtidos para os experimentos do óleo com etanol catalisada por hidróxido de potássio e etóxido de sódio.

Tabela 5.4. Reações de óleo de pinhão manso com metanol, com o catalisador hidróxido de potássio e metilato de sódio.

		Met	anol	
Exp.	K	ЮН	Na	OCH ₃
	Conversão (%)	Viscosidade (cSt)	Conversão (%)	Viscosidade (cSt)
1	94,92	5,485	97,81	5,7052
2	93,23	5,442	97,62	5,3365
3	88,55	4,737	94,29	4,7228
4	86,47	4,675	93,62	4,0249
5	92,14	5,002	96,67	4,8341
6	90,95	4,857	95,71	4,6835
7	84,07	4,576	90,95	4,7654
8	82,39	4,639	90,57	5,2549
9	92,74	4,824	97,52	4,6846
10	92,64	4,861	97,33	4,6516
11	92,94	4,802	97,14	4,6316

Tabela 5.5. Reações de óleo de pinhão manso com etanol, com o catalisador hidróxido de potássio e etilato de sódio.

		Eta	anol		
Exp.	K	ЮН	NaOC ₂ H ₅		
	Conversão (%)	Viscosidade (cSt)	Conversão (%)	Viscosidade (cSt)	
1	94,48	4,7725	97,21	5,8928	
2	92,1	4,612	97,01	6,4597	
3	89,43	4,0845	93,63	5,6282	
4	87,24	4,0565	93,13	5,0594	
5	91,43	4,1088	96,22	5,4917	
6	90,19	4,6323	94,03	5,5298	
7	84,95	4,0292	90,05	7,4028	
8	82,48	4,065	88,76	7,5037	
9	91,52	5,8187	96,92	5,6911	
10	91,52	5,7901	96,42	5,7329	
11	91,52	5,7887	96,72	5,7452	

Na Tabela 5.5 se pode verificar que a conversão foi maior para as reações catalisadas com os alcoóxidos de sódio, obtendo-se conversões maiores que 90% em quase todos os experimentos. Estes resultados são coerentes com os obtidos em pesquisas anteriores, considerando a alta atividade destes catalisadores sobre seus respectivos hidróxidos [121].

A seguir serão apresentados os resultados da análise estatística, realizada com o auxílio do software Statistica 7.

O seguinte modelo empírico foi proposto para correlacionar a conversão da reação com as variáveis estudadas: concentração de catalisador (C), razão molar álcool/óleo (R) e tempo de reação (t).

$$Xa = a + b*C + c*R + d*t + e*RC + f*CT + g*RT + h*RCT$$

Neste modelo *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g* e *h* são parâmetros a serem estimados.

O termo independente *a* representa, para cada uma das variáveis de resposta, a média dos valores obtidos nos 11 experimentos para cada um dos casos anteriormente descritos. O valor do coeficiente, para cada uma das 3 variáveis estudadas (fatores), é igual ao valor do efeito

dividido pelo número de níveis (neste caso, temos 2 níveis). Os parâmetros significativos obtidos da regressão linear para cada catalisador estão dispostos na tabela 5.6.

Tabela 5.6. Parâmetros dos modelos com significância estatística para as reações com metanol e etanol.

Catalisador	а	b	C	d	e	f	g	h	\mathbb{R}^2
Para reações co	om metanol								_
КОН	90,00 ± 0,04	7,69 ± 0,11	$3,15 \pm 0,11$	1,41 ± 0,11	-0,62 ± 0,01	-	-	-	98,74
NaOCH ₃	95,38 ± 0,06	$4,59 \pm 0,13$	$2,36 \pm 0,13$	$0,55 \pm 0,013$	-0.84 ± 0.01	-	-	-	97,90
Para reações co	om etanol								
КОН	89,71 ± 0,09	$6,02 \pm 0,13$	$3,55 \pm 0,13$	$2,07 \pm 0,13$	-1,07 ± 0,13	-	-	-	98,90
NaOCH ₃	94,55 ± 0,08	4,72 ± 0,18	$2,98 \pm 0,18$	$1,04 \pm 0,18$	-0.99 ± 0.02	-	-	-	97,82

Segundo os parâmetros de significância estatística, os modelos da regressão linear para cada catalisador podem ser definidos como mostra a Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Modelos com os parâmetros de significância estatística.

Metar	_	· incoured come as parameters as significant as a signifi	R^2
	For KOH	$Xa = 90,00 + 7,69 C + 3,15 R + 1,41 t - 0,62 RC \pm 0,38$	98,74
	For NaOCH ₃	$Xa = 95,38 + 4,59 *C + 2,36 *R + 0,55 * t - 0,84 *RC \pm 0,046$	97,90
Etano	1		
	For KOH	$Xa = 89,71 + 6,02*C + 3,55*R + 2,07*t - 1,07*RC \pm 0,61$	98,9
	For $NaOC_2H_5$	$Xa = 94,55 + 4,72*C + 2,98*R + 1,04*t - 0,99*RC \pm 0,58$	97,82

A análise realizada indica que em todas as reações os efeitos de primeira ordem possuem significância estatística. Entre as interações de segunda ordem somente as que relacionam a concentração de catalisador e a razão molar álcool/óleo são significativas. Resultando a variável C (concentração de catalisador) a de maior influência na conversão da reação, seguida da razão molar álcool/óleo. As interações de terceira ordem não são significativas.

Como foi explicado na seção 4.1.2, o erro só pode ser calculado quando são realizadas repetições. Ou seja, o único ponto em que foi realizado este cálculo foi o ponto central. Os erros calculados baseados neste ponto são considerados constantes em cada modelo, e foram

observados excelentes valores de R², muito perto de 1. Além disso, os desvios-padrão dos parâmetros foram bem baixos, com uma ou duas casas decimais a menos que o valor dos coeficientes nos modelos obtidos (Tabela 5.6)

Nos Gráficos 5.1a-b e 5.2a-b são mostradas as comparações entre os valores previstos pelos modelos e os valores obtidos experimentalmente. Esse gráfico é um reflexo do valor de R^2 . A reta representa a equação y = x, ou seja, quanto mais próximo da reta o ponto estiver, mais próximos estão os valores previstos dos experimentais. Observou-se que os pontos ficaram bem próximos da reta.

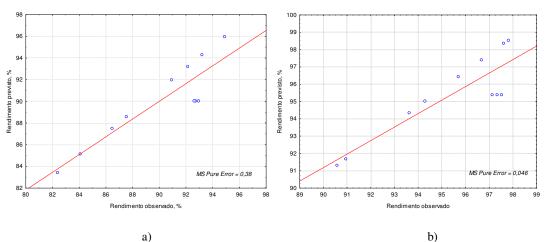


Gráfico 5.1. Comparação entre os rendimentos previstos e observados nos modelos das reações com metanol a) KOH b) NaOCH₃

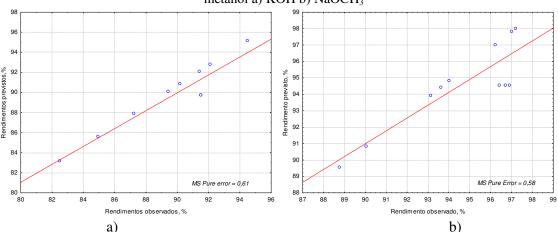


Gráfico 5.2. Comparação entre os rendimentos previstos e observados nos modelos das reações com etanol a) KOH b) $NaOC_2H_5$

Pode-se observar através dos Gráficos 5.3_{a-b} a probabilidade da normalidade dos resíduos, onde se percebe que não existe um sério desvio da normalidade, visto que os resíduos estão próximos da reta.

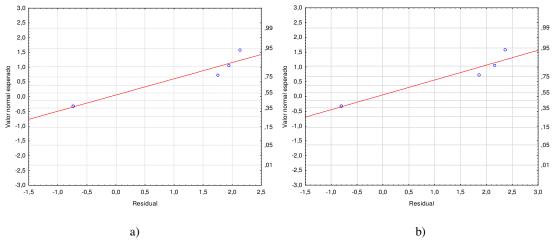


Gráfico 5.3. Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para os modelos das reações catalisadas pelos alcóxidos a) Metanol b) Etanol.

Nesses gráficos de probabilidade normal dos resíduos só se verificaram quatro pontos em cada gráfico e não onze pontos. Isto se deve ao fato dos resíduos serem iguais nos experimentos do plano fatorial completo.

As superfícies de resposta do planejamento de experimentos das reações catalisadas pelos alcóxidos de sódio são mostrados nos Gráficos 5.4 e 5.5, onde se observam os efeitos de cada variável sobre a conversão.

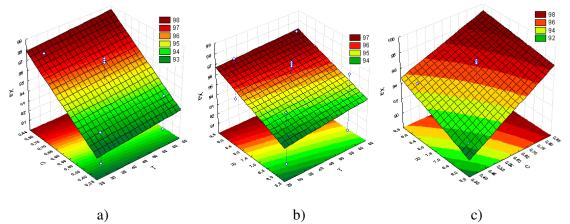


Gráfico 5.4. Superfície de resposta da transesterificação do óleo de pinhão manso e metanol, utilizando metóxido de sódio como catalisador. a) Xa Vs C,T b) Xa Vs R,T c)Xa Vs R,C.

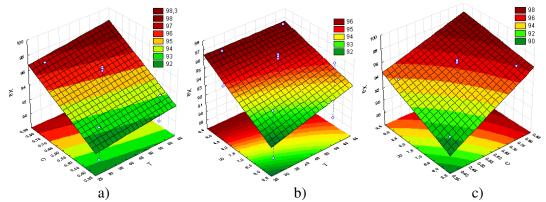


Gráfico 5.5. Superfície de resposta da transesterificação do óleo de pinhão manso com etanol, utilizando etóxido de sódio como catalisador. a) Xa Vs C,T b) Xa Vs R,T c)Xa Vs R,C.

Através de uma análise destas duas últimas figuras, pode-se inferir os efeitos das variáveis estudadas sobre a conversão da reação.

Efeito da concentração do catalisador: Os Gráficos 5.4 e 5.5 mostram este efeito. Ratificando que a concentração de catalisador é a variável de maior influência na conversão e conseqüentemente na velocidade de reação. Não foram observadas diferenças significativas entre a transesterificação do óleo de pinhão manso utilizando metanol e etanol e definiu-se a concentração de 0.8% de metóxido de sódio, como o valor ótimo para maximizar o rendimento da reação.

Efeito da razão molar álcool/óleo: A dependência é similar ao efeito dado pela concentração de catalisador, e confirma-se que a utilização de razões molares álcool/óleo de 9 na transesterificação com catalisadores básicos homogêneos favorece o deslocamento do equilíbrio até a formação de biodiesel.

Efeito do tempo de reação: Não ocorrem mudanças significativos na conversão ápos os 60 minutos da reação.

Resultados similares foram obtidos com catalisador de hidróxido de potássio. Analisando as superfícies de resposta (Gráficos 5.4 e 5.5) podem ser definidas as condições experimentais que maximizam a conversão das reações: Tempo de reação = 45 min; razão molar

álcool/óleo=9; concentração de catalisador =0.8 % e temperatura de 50°C. Estas condições foram utilizadas no estudo cinético da transesterificação homogênea do óleo de pinhão manso.

5.4.2.1 Estudo Cinético

Nesta seção, serão apresentados, os resultados da parte relativa ao estudo cinético do processo de transesterificação metílica e etílica de óleos de pinhão manso com catalisadores homogêneos, aplicando as condições definidas no planejamento experimental que maximizam a conversão. Os resultados estão dispostos na Tabela 5.8.

O método diferencial foi utilizado neste estudo para determinar a cinética da reação, segundo equação 5.4 da seção 5.2.2: $-dX_{TG}/dt = k_1 C_{TGo} (1-X_{TG})^{\alpha}$

Linearizando a equação 5.4, se obtém a seguinte equação:

$$\log (d X_{TG}/dt) = \log k_1 C_{TGo} + \alpha_1 * \log (1-X_{TG})$$
 equação 5.9

Tabela 5.8. Resultados da conversão da transesterificação do óleo de pinhão manso, a temperatura de 50°C. Razão molar de 9, e 0,8 % catalisada com KOH e NaOCH₃

t (min)	$M\epsilon$	Metanol Etanol		
	KOH	NaOCH ₃	KOH	NaOCH ₃
5	0,5005	0,8257	0,3501	0,8001
10	0,7745	0,9476	0,6012	0,8829
15	0,8534	0,959	0,6809	0,9143
20	0,8856	0,9597	0,7508	0,9192
25	0,9072	0,9611	0,8005	0,9275
30	0,9234	0,9629	0,8411	0,9314
35	0,9255	0,9648	0,8653	0,9447
40	0,9287	0,9662	0,8914	0,9548
45	0,9312	0,9676	0,9121	0,9695

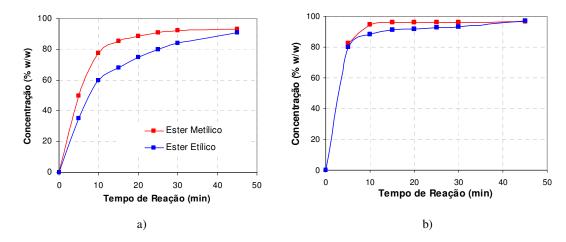


Gráfico 5.6. Concentração dos ésteres alquílicos formados durante a transesterificação do óleo de pinhão manso a 50°C. Razão molar de 9, e 0,8 % de catalisador a) KOH b) NaOCH₃

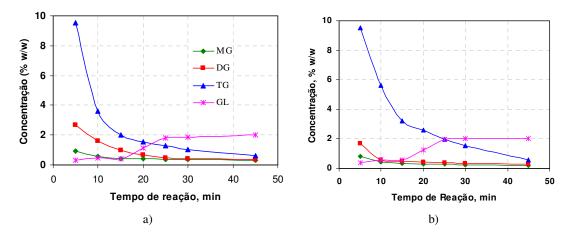


Gráfico 5.7. Variação da concentração dos reagentes, intermediários e produtos durante a transesterificação do óleo de pinhão manso à temperatura de 50°C. Razão molar de 9, e 0,8 % de alcóxido de sódio como catalisador a)metanol b)etanol

A análise destes quatro últimos gráficos (Gráficos 5.6_{a-b} e 5.7_{a-b}) mostram a distribuição dos produtos e intermediários formados no progresso das reações, corrobora a maior atividade dos catalisadores alcóxidos sobre o hidróxido de potássio. A utilização dos alcóxidos permitiu que aos 45 minutos de reação a conversão fosse superior a 96 %. Diferentemente, nas reações catalisadas pelo hidróxido de potássio a conversão foi baixa, sendo mais afetada a reação com etanol.

Na etapa inicial, a produção de ésteres metílicos e etílicos foi rápida. Posteriormente, a velocidade da reação diminui até atingir o equilíbrio. Este equilíbrio foi atingido aos 30

minutos pelas reações com metanol, entretanto as reações com etanol precisaram de 45 minutos.

Inicialmente o incremento da concentração de ésteres foi seguido pelo incremento na concentração do glicerol, o que ocorre pela quebra do triglicerídeo, no entanto aos 30 minutos a reação atinge o valor máximo de ésteres. Altas concentrações de diglicerídeo e monoglicerídeo foram observadas nos primeiros minutos, para depois decrescerem ate atingir o equilíbrio.

Substituindo os dados da Tabela 5.8 na Equação 5.9 se obtém os Gráficos 5.8 e 5.9. Estes gráficos mostram os resultados da análise da cinética e permitem determinar as constantes cinéticas e a ordem de reação. Estes resultados cinéticos estão dispostos na Tabela 5.9.

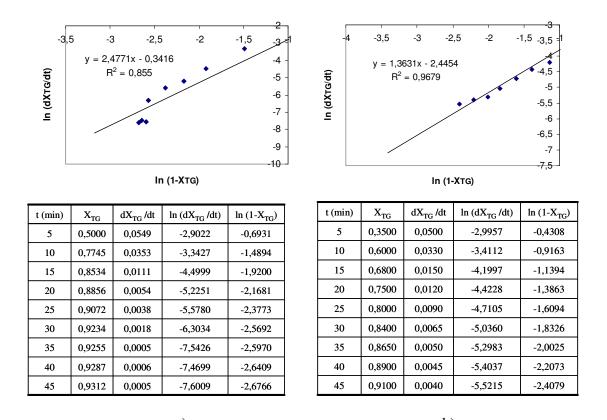


Gráfico 5.8. Cinética da reação de óleo de pinhão manso com hidróxido de potássio a)metanol b) etanol.

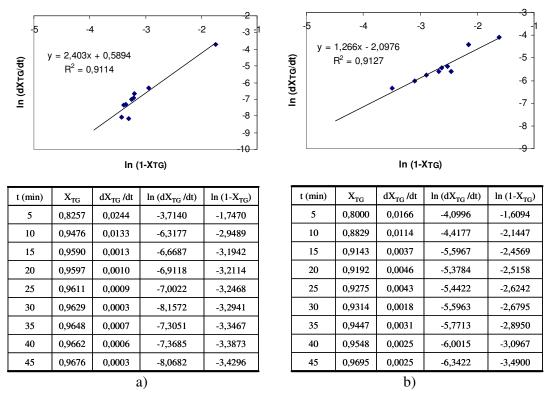


Gráfico 5.9. Cinética da reação de óleo de pinhão manso com metóxido de sódio a)metanol b) etanol

Tabela 5.9. Resultados da cinética da transesterificação do óleo de pinhão manso aplicando o método diferencial.

	Met	anol	E	tanol
	KOH NaOCH ₃		KOH	NaOC ₂ H ₅
ln k ₁ C _{TGo}	-0,3416	0,5894	-2,4454	-2,0976
$k_1 C_{TGo}$	0,7106	1,8029	0,0867	0,1227
C_{TGo}	0,74	0,74	0,67	0,67
K	0,9603	2,4363	0,1294	0,1832
α_1	2,4771	2,403	1,3631	1,266

Os resultados cinéticos observados na Tabela 5.9 mostram dois efeitos importantes. O primeiro, o efeito do tipo de álcool sobre a cinética da reação, confirmando que a transesterificação de óleo de pinhão manso com metanol utilizando catalisadores homogêneos básicos é mais rápida que quando se utiliza etanol. Este resultado se deve fundamentalmente ao efeito indutivo que exerce o grupamento etila sobre a hidroxila do álcool, fazendo que seja difícil para o catalisador quebrar esta ligação para formar o radical etóxido, que reage rapidamente com o triglicerídeo. Este efeito faz com que durante toda a reação a

disponibilidade do radical etóxido seja menor do que o radical metóxido, e conseqüentemente a reação seja mais lenta. O estudo cinético mostrou que a reação é de 2ª ordem com metanol e de 1ª ordem com etanol, resultados similares foram obtidos por Santos et al 2007 [121] na transesterificação de óleo de soja e mamona catalisada com hidróxidos e alcóxidos de sódio e potássio.

Resultados equivalentes tamben foram obtidos na pré-esterificação do óleo mahua (Madhuca

indica) com metanol foram obtidos por Ghadge e Raheman (2006) obtendo um modelo de 2ª ordem que relacionou a acidez com 3 variáveis (razão volumétrica metanol/óleo, tempo e concentração de catalisador). Após esta etapa, o produto obtido foi transesterificado com metanol e hidróxido de sódio (razão volumétrica 0,25), com a obtenção de biodiesel [122]. Vicente et al., 1998 que descreveu adequadamente os dados da transesterificação de óleo de girassol com metanol mediante um modelo de segunda ordem que relacionou a conversão da reação com a temperatura, a razão molar álcool/óleo e concentração de catalisador [107]. O segundo efeito está relacionado ao catalisador utilizado. As constantes cinéticas das reações catalisadas pelos alcóxidos são maiores que as constantes cinéticas das reações catalisadas por hidróxido de potássio, resultados semelhantes aos obtidos em várias pesquisas realizadas para a

5.5 Estudo quântico da transesterificação básica homogênea dos óleos vegetais

transesterificação de óleo vegetais [96,97,119 119].

O estudo quântico da transesterificação dos óleos de pinhão manso foi realizado a partir da avaliação de cada etapa do mecanismo de reação e da cinética. Os mecanismos de reação avaliados no estudo teórico foram os propostos pela literatura para a catálise homogênea:

✓ Por Ma et al. (1998) e L.C. Meher et al (2004) [100,101] que definem a formação de dois intermediários.

✓ Por Freedman, B et al (1984) e Ulf Schuchardt (1998) [102,103] que definem a formação de um único intermediário

Seguidamente será explicada a metodologia utilizada para as análises teóricas das espécies envolvidas na reação e os resultados das simulações quânticas que permitem definir o mecanismo de reação e a etapa controladora.

5.5.1 Metodologia

Os cálculos teóricos que se aplicaram neste trabalho foram feitos com os seguintes programas:

- o Titan v. 1.0.1 (Wavefunction Inc., fabricante do Pacote Sapartan e Schrödinger Inc., fabricante do pacote Jaguar-Titan, 1999) [123]
- Gaussian 03 (Gaussian, Inc. 2004) [124]

Como foi explicado na seção 4.2.4, os métodos semi-empíricos são os mais recomendados para emprego em sistemas catalíticos homogêneos constituídos de átomos de C, H e O. Por conseguinte, foi selecionado o método quântico semi-empírico AM1 para realizar todas as simulações quânticas das etapas do mecanismo de reação.

5.5.1.1 Estudo do mecanismo e a cinética da reação

Nesta seção serão estudados os dois mecanismos de transesterificação dos glicerídeos, por catálise básica homogênea, propostos na literatura (Figuras 5.1 e 5.2).

Como foi descrito na seção 2.2.4, a transesterificação ocorre em três etapas consecutivas. O triglicerídeo é convertido consecutivamente a diglicerídeo, a monoglicerídeo e finalmente a glicerol, sendo as três etapas equivalentes, devido a que ocorre a mesma transformação química. Para este estudo teórico se utilizará a última etapa, *a reação de transesterificação do monoglicerídeo*, por ser a mais simples, além de se obter os dois produtos finais da reação de transesterificação.

Monoglicerídeo + álcool ↔ éster + Glicerol

Para a seleção dos monoglicerídeos, que serão considerados como moléculas modelos nesta reação, teve-se em conta a composição do óleo de pinhão manso.

Na Tabela 5.10 pode ser observado que o óleo de pinhão manso contém radicais graxos predominantemente de oléico, linoléico e palmítico. Por tais razões as moléculas modelos para o presente estudo serão os monoglicerídeos destes radicais graxos. As estruturas destes são apresentadas na Tabela 5.10:

Tabela 5.10. Compostos químicos modelos para o estudo teórico da transesterificação de óleo de pinhão manso.

	manso.
Composto	Fórmula química
Monoglicerídeo palmítico 1	0
	H₂C ──O ── Ü ──C₁⊌H₃₁
	нс — он
	н₂с — он
Monoglicerídeo palmítico 2	H₂C — ОН О Л
	нс — о— с — с ₁₆ н _{э1}
	H₂C — OH
Monoglicerídeo oléico 1	
	ӊ₂ҫ—ο—ҫ҃҆—ҫӆӊ₄—ҫ҆ =сॄс⊸ҫ₀нҕ ╎
	н¢о-н ́н
Monoglicerídeo oléico 2	н₂с̀——он _О ӊ
managneemdea aleita 2	HC_O_C_C_C_H_14C_C_C_C_BH_17
Monoglicerídeo linoleico 1	H ₂ ¢ ——ОН Н Н
Wionogneerideo imoleleo i	
	H₂C ── 0 ── C7H14 ── Ċ ── C ── C H₃
	н¢—он н н н
	н ₂ с ^і ——он
Monoglicerídeo linoleico 2	H₂C — ОН О Н Н Н
	нс—о—с [/] —с ₇ н ₄ ——с——с—с—с—с—с—с ₆ н ₁₁
	н ₂ с — он н н

Outras moléculas que participam do mecanismo de reação como: reagentes, intermediários e produtos, e que também serão consideradas neste estudo teórico são:

- Álcoois utilizados: metanol (CH₃OH) e etanol (C₂H₅OH)
- éster metílico e etílico de palmítico
- éster metílico e etílico oléico
- éster metílico e etílico linoléico

- glicerol
- Intermediários tetraédricos
- Ânions e cátions formados

Uma vez definidas as moléculas modelos e o mecanismo de reação o estudo teórico da cinética foi realizado adotando o seguinte procedimento:

- 1. Análise conformacional de cada molécula em estudo: As moléculas em estudo foram submetidas à análise conformacional, visando determinar a estrutura de menor energia. Este passo da metodologia pode ser realizado com um método rápido e de menor precisão que os métodos semi-empíricos, como são os métodos de Mecânica Molecular. Estes métodos são pouco confiáveis, uma vez que desprezam as características quânticas da molécula, mas permitem determinar rapidamente as possíveis conformações e a conformação de menor energia. Neste estudo foi utilizado o método Molecular Mechanics Force Field (MMFF).
- 2. Otimização da geometria de cada molécula: A partir da conformação de menor energia, foram determinadas as geometrias ótimas de cada molécula: reagentes, intermediários e produtos, com suas propriedades correspondentes (Energia, HOMO, LUMO, densidade de carga, momento dipolar, entre outras). Nesta etapa foi utilizado o Método semi-empírico AM1.
- 3. Análise cinética das etapas do mecanismo de reação: Realizar as simulações quânticas de cada etapa, dos mecanismos da reação em estudo, a fim de determinar os estados de transição e as energias de ativação, bem como providenciar dados estruturais e superficiais destes mecanismos. Neste passo, foi aplicado o método AM1.
- 4. Definir o mecanismo correto e a etapa controladora.

5.5.2 Resultados e Discussão

5.5.2.1 Definição do Mecanismo de reação

A seguir serão analisados os mecanismos da reação homogênea de transesterificação dos glicerídeos, utilizando como molécula modelo o Monoglicerídeo palmítico 1.

Mecanismo proposto por Ma et al. (1998) e L.C. Meher et al (2004)

Como foi descrito na seção 5.2.2, este mecanismo, com quatro etapas, propõe a formação de dois intermediários. Na etapa 1, o ânion metóxido ataca o átomo de carbono da carbonila da molécula de Monoglicerídeo palmítico 1 para formar um intermediário tetraédrico que chamaremos *Intermediário 1*, quebra-se a ligação dupla e o oxigênio fica com um par de elétrons e carregado negativamente. Na etapa 2, com o objetivo de regenerar o ânion metóxido, o *intermediário 1* reage com o metanol e forma-se o *intermediário 2*, que quebra-se na etapa 3 para formar os produtos finais da reação: éster palmítico e glicerol.

Pré-Etapa

$$OH^{-} + CH_{3}OH \longrightarrow CH_{3}O^{-} + H_{2}O$$

Intermediário 1

Etapa 1

Etapa 2

Intermediário 2

Analisando os intermediários formados podemos dizer que o intermediário 1 é um ânion estável. A seguir, a Tabela 5.11 e as figuras 5.6 e 5.7 apresentam as estruturas otimizadas e as energias totais e dos orbitais de fronteira dos intermediários formados dos monoglicerídeos palmítico 1 e 2.



Figura 5.6. Geometria ótima do Intermediário 1 para o Monoglicerídeo Palmítico 1

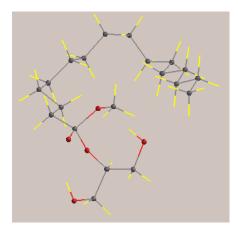


Figura 5.7. Geometria ótima do Intermediário 1 para o Monoglicerídeo Palmítico 2

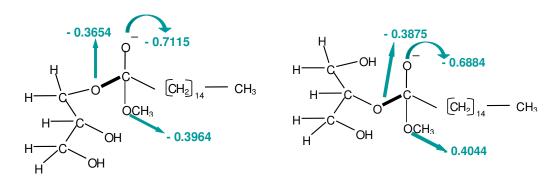
Tubela 3.11 Energias das estruturas otimas do intermediano 1 do Monogneendeo 1 anintico 1 e 2.						
	Intermediário 1	Intermediário 1				
	Monoglicerídeo palmítico 1	Monoglicerídeo palmítico 2				
Energia, kcal/mol	-375.43	-377.19				
E (HUMO), eV	-4.80	-5.04				
E (LUMO), eV	4.61	5.69				

Tabela 5.11 Energias das estruturas ótimas do Intermediário 1 do Monoglicerídeo Palmítico 1 e 2

Nas estruturas das Figuras 5.6 e 5.7, diferentemente dos compostos neutros correspondentes, as moléculas se deformam para alcançar a estabilidade, fundamentalmente a molécula do Monoglicerídeo Palmítico 2, provavelmente, pela interação que provoca a carga negativa com a cadeia alifática.

Na etapa 3 o mecanismo propõe a protonação do oxigênio que une o glicerol ao éster, obtendose o *Intermediário 2* (composto com cargas "+" e "-").

Analisando as densidades de cargas dos oxigênios presentes no Intermediário 1 dos Monoglicérideos Palmíticos 1 e 2 (Figura 5.8), pode-se observar que o oxigênio que supostamente é atacado pelo próton H⁺ tem densidade de carga menos negativa que os outros dois oxigênios.



(Monoglicerídeo Palmítico 1) (Monoglicerídeo Palmítico 2) Figura 5.8. Densidade de carga dos oxigênios dos Monoglicerídeos Palmíticos 1 e 2

Intermediário 1

Intermediário 1

O que deveria acontecer seria a protonação do oxigênio mais negativo. Podemos dizer que esta seria uma possível contradição encontrada neste mecanismo proposto, que resultaria na impossibilidade de formação do Intermediário 2.

Para confirmar a não formação do Intermediário 2, vamos analisar a distância da ligação entre o *oxigênio* do Monoglicerídeo e o *carbono* do éster dos compostos em estudo e de seus possíveis intermediários. As outras ligações praticamente não variam seu comprimento.

Monogli	cerídeo Palmítico 1	Monoglio	Monoglicerídeo Palmítico 2		
Composto	Distância da ligação	Composto	Distância da ligação		
0 H ₂ C − O ■ C − C ₁₅ H ₃₁ HCOH H ₂ COH	1,37 Å	H ₂ COH O	1,37 Å		
$H_{2}C - O = C - C_{16}H_{31}$ $H_{C}OH OCH_{3}$ $H_{2}COH$	1,47 Å	H ₂ COH O ⁻	1,46 Å		
H ₂ C - D = C - C ₁₅ H ₃₁ H C O H O C H ₃ H ₂ C O H	3,96 Å	H ₂ COH O ⁻ H C - 0 C - C ₁₅ H ₃₁ H 1 H ₂ COH OCH ₃	3,90 Å		

Em ambos monoglicerídeos a ligação analisada aumenta seu comprimento desde o composto neutro até os intermediários 1 e 2, resultando em uma distância de quebra da ligação para o intermediário 2 (maior do que 3,5 Å). O que podemos concluir é que o intermediário 2 não se forma, ocorrendo a quebra dessa ligação antes da entrada do próton, ou pelo menos simultaneamente à entrada do próton [125].

Essa conclusão, obtida neste trabalho através dos resultados aplicando métodos semiempíricos, foi obtida experimentalmente por Freedman, B et al (1984) e Ulf Schuchardt (1998).

Mecanismo proposto por Freedman, B et al (1984) Ulf Schuchardt (1998)

Este mecanismo considera que uma vez formado o *Intermediário 1*, o par de elétrons livres que tem o oxigênio desloca-se até o carbono, provocando a saída do ânion do glicerol e formando o éster, ocorrendo rapidamente a quebra da ligação entre o oxigênio do Glicerol e o carbono do éster.

Sendo este mecanismo mais provável, se comparado ao mecanismo anterior, será utilizado nas simulações quânticas para o estudo cinético.

Pré-Etapa

Etapa 1

Monoglicerídeo Palmítico 1

Íons Metóxido

Intermediário 1

Etapa 2

Intermediário 1

Ânion do glicerol

Biodiesel (éster palmítico)

Etapa 3

Ânion do glicerol

Metanol

Glicerol

Metóxido

5.5.2.2 Estudo da cinética da reação de transesterificação dos glicerídeos

A otimização da geometria é apenas o primeiro passo na modelagem molecular de um sistema. A seguir serão otimizadas todas as moléculas que participam do mecanismo de reação, definidas na Tabela 5.10.

Análise conformacional e otimização da geometria

Tabela 5.13. Energias das estruturas otimizadas dos monoglicerídeos em estudo.

	MG palm 1	MG palm 2	MG olec1	MG olec2	MG linol1	MG linol2
Energia total, kcal/mol	-296,68	-294,72	-279,39	-279,24	-250,32	-248,73
E (HOMO), eV	-10,83	-11,68	-8,71	-9,58	-9,58	-9,58
E (LUMO), eV	1,06	2,69	0,05	0,76	0,79	0,76

Tabela 5.14 Energias das estruturas otimizadas dos álcoois e alcóxidos.

	Metanol	Ânion Metóxido	Etanol	Ânion Etóxido
Energia total, kcal/mol	-57,06	-38,52	-62,72	-45,53
E (HOMO), eV	-11,12	-2,04	-10,86	-2,12
E (LUMO), eV	3,75	10,88	3,56	9,52

As tabelas 5.13 e 5.14 apresentam as energias das estruturas otimizadas dos reagentes que são utilizados como moléculas modelos para o estudo cinético. Através da tabela 5.13, observa-se que as estruturas de menor energia dos monoglicerídeos são as que possuem o glicerol substituído na posição 1. Este resultado, provavelmente, se deve à interação entre os átomos do grupo glicerol com os átomos da cadeia alifática das moléculas com o glicerol substituído na posição 2 (Figuras 5.9, 5.10 e 5.11).

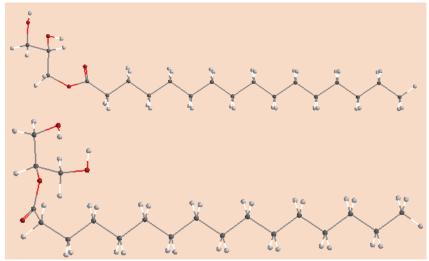


Figura 5.9 Estrutura otimizada de Monoglicerídeo Palmítico 1 e 2

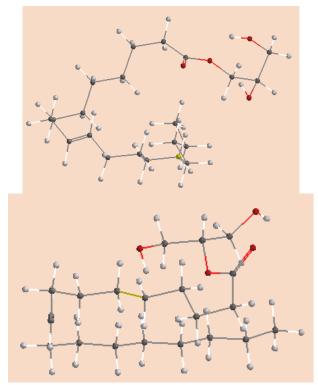


Figura 5.10. Estrutura otimizada de Monoglicerídeo Oléico 1 e 2

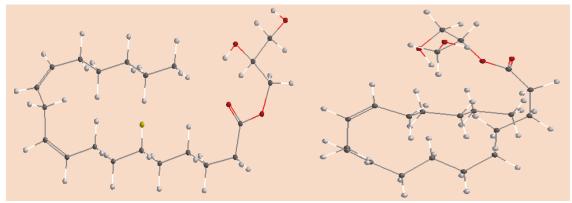


Figura 5.11 Estrutura otimizada de Monoglicerídeo Linoléico 1 e 2

Sendo as estruturas de monoglicerídeos que possuem o glicerol substituído na posição 1 mais estáveis, o estudo quântico do mecanismo de reação será feito com as seguintes estruturas:

- Monoglicerídeo palmítico 1
- Monoglicerídeo oléico 1
- Monoglicerídeo linoléico 1

A otimização dos intermediários formados na etapa 2 da reação com metanol e etanol, foi realizada e caracterizada energeticamente.

Tabela 5.15. Energias das estruturas otimizadas dos Intermediários metílicos

	Intermed. MG palm 1	Intermed. MG olec1	Intermed. MG linol1
Energia total, kcal/mol	-375,44	-361,26	-329,61
E (HOMO), eV	-4,79	-4,98	-4,84
E (LUMO), eV	4,60	2,83	2,78

Tabela 5.16. Energias das estruturas otimizadas dos Intermediários etílicos

	Intermed. MG palm 1	Intermed. MG olec1	Intermed. MG linol1
Energia total, kcal/mol	-380,63	-366,91	-334,74
E (HOMO), eV	-4,82	-5,03	-4,87
E (LUMO), eV	4,60	2,83	2,78

Tabela 5.17. Energias das estruturas otimizadas dos ésteres metílicos e etílicos (biodiesel)

	Ésteres metílicos			Ésteres etílicos		
	Éster palm	Éster olec	Éster linol	Éster palm	Éster olec	Éster linol
Energia total, kcal/mol	-190,90	-174,44	-144,98	-196,77	-180,35	-150,85
E (HOMO), eV	-11,02	-9,58	-9,52	-11,02	-9,55	-9,52
E (LUMO), eV	1,143	1,14	1,12	1,20	1,20	1,12

Tabela 5.18. Energias das estruturas otimizadas do glicerol e do ânion.

	Glicerol	Ânion
Energia total, kcal/mol	-162,18	-160,68
E (HOMO), eV	-10,72	-3,24
E (LUMO), eV	3,05	8,24

Análise cinética das etapas do mecanismo de reação

A determinação da energia de ativação é um parâmetro importante na definição da etapa controladora do mecanismo de reação. Além disso, foram consideradas as etapas 2, 3 e 4 do mecanismo de reação de transesterificação básica, devido a que a etapa 1 é comum para todas as reações.

• Reação de transesterificação básica do Monoglicerídeo Palmítico com metanol

A Figura 5.12 apresenta as energias das principais espécies envolvidas na reação em estudo: reagentes, intermediários e produtos, sendo possível observar que $\Delta E_{reação} = 0,66$ kcal/mol, além de que o intermediário tem menor energia que os reagentes e os produtos. Com o objetivo de conhecer o que acontece durante o caminho entre os reagentes, o intermediário e os produtos, foram feitas as simulações quânticas das etapas 1, 2, e 3 do mecanismo de reação, não sendo considerada a pré-etapa, que é comum para todas as reações.

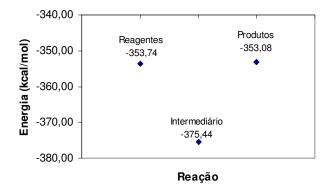


Figura 5.12. Diagrama de energia da reação Monoglicerídeo Palmítico 1 com metanol

Etapa 1:

Simulou-se a reação entre a molécula de Monoglicérideo palmítico 1 (MG) e o ânion metóxido (MO). Variando a distância entre o *átomo de carbono da carbonila* do primeiro e o *átomo do oxigênio* do segundo (Distância $O_{MO}-C_{MG}$) entre 3,6 Å - 1,4 Å, obtendo-se os seguintes resultados.

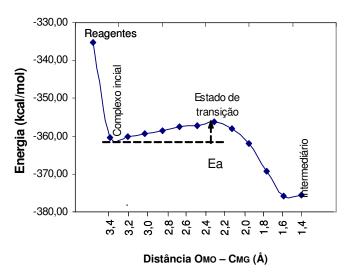


Figura 5.13. Energias em função do progresso da etapa 1 da reação

A Figura 5.13 mostra o comportamento da energia com a formação do intermediário tetraédrico. Inicialmente a energia diminui até a formação de um complexo, chamado "complexo inicial". A partir deste ponto ocorre um pequeno aumento, passando pelo estado de transição com energia de ativação de 4,19 kcal/mol, para posteriormente formar o intermediário. A figura a seguir apresenta as densidades de carga do complexo inicial [125].

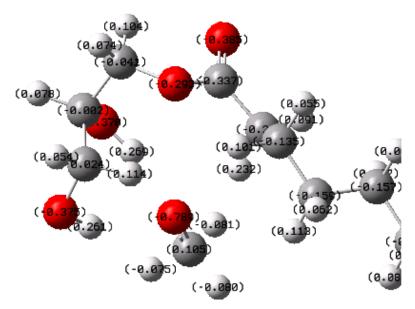


Figura 5.14. Estrutura e densidade de carga do complexo inicial (Distância O-C = 3,4 Å)

Como pode ser observado na Figura 5.14, a diferença de carga entre o *átomo de oxigênio* do metóxido e o *carbono da carbonila* do monoglicerídeo é maior do que a diferença do átomo de oxigênio com os outros átomos.

Carga do oxigênio (metóxido) = -0,789

Carga do Carbono (da carbonila do monoglicerídeo palmítico 1) = 0,337

O que significa que no caminho, desde o complexo inicial até o intermediário, não existe um estado de transição forte, resultado confirmado com a Figura 5.13, onde é possível observar o pequeno valor da energia de ativação (4,19 kcal/mol).

Etapa 2

A figura a seguir apresenta as densidades de carga do reagente e dos produtos desta etapa. No reagente que é o intermediário tetraédrico formado na etapa anterior, o oxigênio com carga negativa possui a maior densidade de carga com -0,702 e, por conseguinte, forma a ligação mais forte com o carbono do éster com carga de 0,376. O oxigênio menos fortemente ligado ao carbono é o oxigênio do glicerol com densidade de carga de -0,365, confirmando a possibilidade de quebra do intermediário por essa ligação [125].

Nos produtos, se forma a ligação dupla estabilizando a carga do oxigênio em -0,376. Já o ânion do glicerol mostra-se então com carga mais negativa -0,753, disposto a aceitar um próton para alcançar a sua estabilidade.

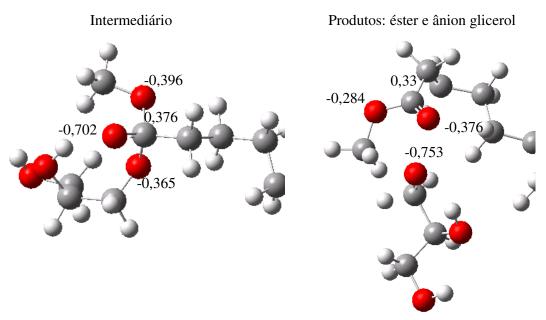


Figura 5.15 Densidade de carga do intermediário tetraédrico e dos produtos da reação

Para conhecer se existe algum estado de transição nesta etapa, foi feita a simulação quântica, apresentado na Figura 5.16, variando a distância entre o *átomo de carbono da carbonila* do monoglicerídeo (MG) e o *átomo de oxigênio* do glicerol (GL). Distância O_{GL} – C_{MG} (Å) entre 1,48 – 3,48 Å.

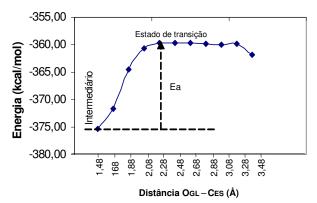


Figura 5.16 Simulação quântica da reação da Etapa 2

Analisando a Figura 5.16 podemos dizer que no ponto onde a distância $(O_{GL}-C_{ES})$ é 2,28 Å existe um estado de transição

A Figura 5.16 mostra o comportamento da energia com a quebra do intermediário tetraédrico. A energia aumenta até atingir o estado de transição (distância $O_{GL} - C_{MG} = 2,28$ Å, Energia = 361,07 kcal/mol). A partir deste ponto a energia diminui levemente.

Etapa 3

Nesta etapa, o ânion do glicerol (GL) capta rapidamente o hidrogênio do metanol (MT). Uma análise dos resultados da simulação desta etapa (Figura 5.17), possibilita a observação de um estado de transição, quando a distância ($H_{MT} - O_{GL}$) é aproximadamente de 2,77 Å e a energia atinge um máximo de -224,54 kcal/mol [125].

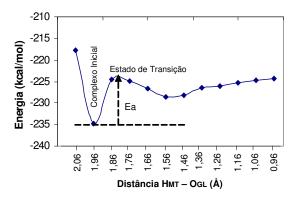


Figura 5.17 Simulação quântica da etapa 3

Reação de transesterificação básica das demais moléculas modelos com metanol e etanol

Seguindo o procedimento anterior para o estudo das reações de transesterificação das moléculas de monoglicerídeos, oléico e linoléico, com metanol e etanol, e para o monoglicerídeo palmítico com etanol, foram observados resultados equivalentes, sendo apresentados a seguir nas figuras 5.18, 5.19, 5.20, 5.21 e 5.22.

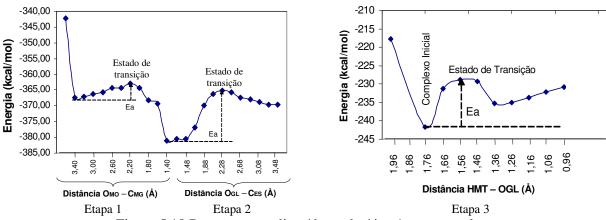


Figura 5.18 Reação monoglicerídeo palmítico 1 com etanol

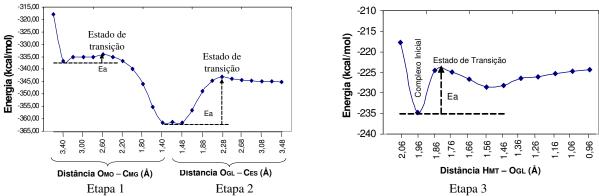


Figura 5.19. Reação entre monoglicerídeo oléico 1 com metanol.

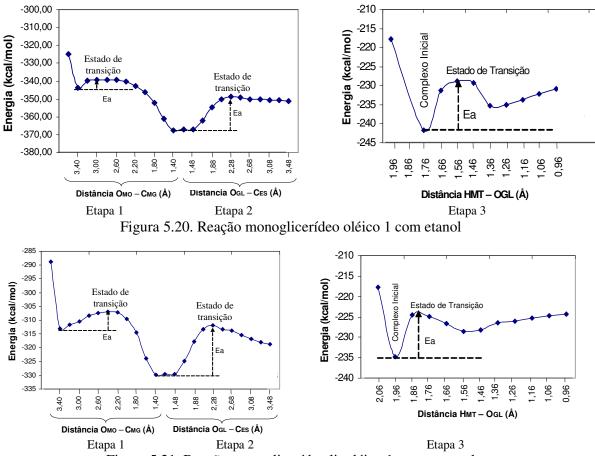


Figura 5.21. Reação monoglicerídeo linoléico 1 com metanol

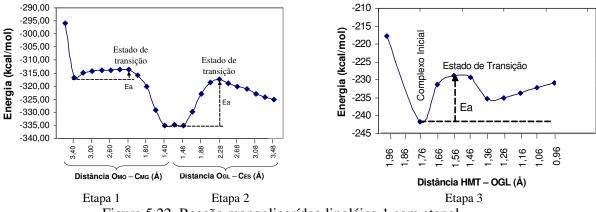


Figura 5.22. Reação monoglicerídeo linoléico 1 com etanol

A análise das energias dos estados de transição e as energias de ativação correspondentes a cada etapa do mecanismo das reações, antes mencionadas, são apresentadas na Tabela 5.19.

Tabela 5.19. Determinação da Energia de Ativação de cada etapa (Ea)

			Monogliceríd	eo Palmítico 1	•	
Energia (kcal/mol)		Metanol			Etanol	
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
Reagentes	-360,36	-375,44	-234,77	-367,4	-380,628	-241,59
Estado de Transição	-356,2	-359,6	-224,54	-362,83	-365,13	-228,72
Ea	4,19	15,82	10,24	4,57	15,50	12,87

	Monoglicerídeo Oléico 1					
Energia (kcal/mol)	Metanol			Etanol		
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
Reagentes	-336,64	-361,27	-234,77	-343,49	-366,91	-241,59
Estado de Transição	-334,13	-343,14	-224,54	-339,11	-348,76	-228,72
Ea	2,51	18,13	10,24	4,38	18,15	12,87

-	Monoglicerídeo Linoléico 1					
Energia (kcal/mol)		Metanol			Etanol	
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
Reagentes	-312,98	-329,615	-234,77	-316,84	-334,737	-241,59
Estado de Transição	-306,97	-311,8	-224,54	-313,61	-317,21	-228,72
Ea	6,01	17,82	10,24	3,23	17,53	12,87

Uma análise dos resultados apresentados na tabela anterior, para todas as reações de transesterificação básica com as moléculas modelos leva as seguintes considerações:

- A etapa de maior energia de ativação é a etapa 2, tanto para etanol como para metanol, sendo esta etapa a limitante da reação. O que quer dizer que a quebra do intermediário tetraédrico resulta no passo mais lento da reação.

- A etapa mais rápida é a etapa 1, a formação do intermediário tetraédrico, o que deve-se à reatividade do ânion metóxido formado na etapa 1 com o catalisador básico homogêneo. Este metóxido, que possui alta reatividade, reage rapidamente com o monoglicerídeo e forma um complexo inicial de baixa energia, para posteriormente obter o intermediário tetraédrico. Sem a presença do catalisador, esta etapa poderia ser a etapa mais lenta, ou não ocorrer.
- A energia de ativação da etapa 2 dos monoglicerídeos insaturados é maior do que a do monoglicerídeo saturado, sendo a quebra do intermediário insaturado mais lenta que a quebra do intermediário saturado.
- Dos intermediários tetraédricos insaturados, o de monoglicerídeo oléico é o mais difícil de quebrar devido a sua molécula ser mais estável do que a molécula de monoglicerídeo linoléico.
- As energias de ativação das reações com etanol são maiores do que com metanol, no entanto observa-se para todos os casos que a diferença entre as energias de ativação da etapa determinante resulta aproximadamente iguais.

Este último resultado sugere que a principal diferença entre as velocidades de reação entre as reações com metanol e etanol se deve à pré-etapa. Este efeito se verifica através da Figura 5.23, onde se percebe que a energia de ativação da pré-etapa da reação com etanol é maior que com metanol.

oH

a)
$$CH_3 O - H \implies CH_3 O - + H_2 O$$
 $Ea = 4,95 \text{ kcal/mol}$

b) $CH_3 CH_2 O - H \implies CH_3 CH_2 O - + H_2 O$ $Ea = 9,25 \text{ kcal/mol}$

Figura 5.23. Energias de ativação das pré-etapas a) reação com metanol b) reação com etanol Na pré-etapa o par de elétrons do ânion hidróxido ataca o hidrogênio da hidroxila do metanol, quebrando a ligação O-H, produzindo água e o ânion metóxido. O metóxido, por sua vez, é o catalisador propriamente dito da reação. Seu elétron em excesso ataca as moléculas de glicerídeo, deslocando o ânion do glicerol.

Quando se utiliza etanol no lugar do metanol, na reação de formação do ânion etóxido, a ligação O-H do etanol é mais forte do que aquela do metanol, uma vez que o efeito indutivo de doação de elétrons do grupamento etila é maior que o do grupamento metila. Isso faz com que a disponibilidade de catalisador para a reação na rota etílica seja bem menor do que na rota metílica.

Em outras palavras, considerando as mesmas condições operacionais, a etapa onde ocorre a formação do metóxido ou do etóxido é o responsável de que a reação de produção de biodiesel pela rota etílica seja significativamente mais lenta que pela rota metílica. Este resultado teórico observa-se fundamentalmente no estudo experimental realizado nas reações catalisadas por hidróxido de potássio.

5.5.2.3 Orbitais de Fronteira

A Figura 5.23, a seguir, apresenta os resultados relativos às energias dos orbitais HOMO e LUMO das moléculas modelo de monoglicerídeos, dos álcoois e dos alcóxidos, que participam das reações.

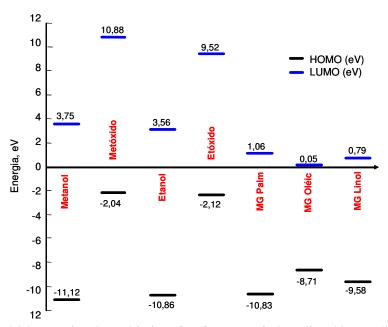


Figura 5.24 Energias dos orbitais HOMO e LUMO dos glicerídeos e álcoois.

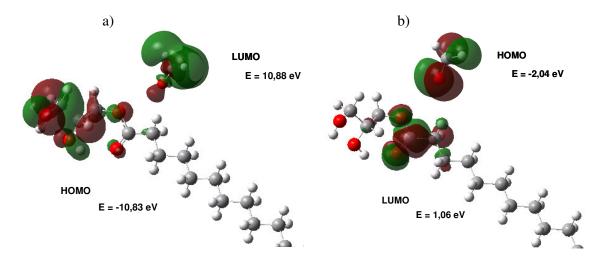
Em uma análise da Figura 5.24, é possível verificar que os alcóxidos (ânions metóxido e etóxido) participam nas reações de transesterificação dos monoglicerídeos, uma vez que o delta de energia entre o orbital HOMO dos alcóxidos e o orbital LUMO dos monoglicerídeos é bem menor, se comparado com a configuração dos álcoois. Por outro lado, o delta de energia entre o orbital HOMO dos álcoois e o orbital LUMO dos monoglicerídeos é bem maior.

Mais uma vez, a tendência apontada antes é confirmada pela analogia entre os valores representados pelo gráfico da Figura 5.24: Sem a presença do catalisador básico que forme o ânion alcóxido (pré-etapa), não ocorre reação química, porque a efetiva combinação entre os orbitais que participam da reação ocorrerá apenas, se estes possuírem energias similares.

Além disso, os álcoois são espécies moleculares mais estáveis por apresentar menor energia total (metanol -57,06 kcal/mol e etanol -62,72 kcal/mol), se comparado com os ânions (metóxido -38,52 kcal/mol e etóxido -45,53 kcal/mol).

Maior reatividade do metóxido com relação ao etóxido, na reação com os monoglicerídeos, é observada através das energias dos orbitais de fronteira (Figura 5.25), resultando em menores delta de energia entre o orbital HOMO do metanol com o LUMO dos monoglicerídeos insaturados, resultado lógico devido a que os monoglicerídeos insaturados são espécies moleculares menos estáveis, por apresentaram maior energia total que o monoglicerídeo saturado de palmítico (monoglicerídeo oléico e linoleico -279,40 e -250,33 kcal/mol respectivamente, comparado com monoglicerídeo palmítico -296,68 kcal/mol).

Figura 5.25. Estrutura espacial dos orbitais da interação entre o monoglicerídeo palmítico e o metóxido. a) interação entre orbital HOMO do monoglicerídeo e o LUMO do metóxido b) Interação entre o orbital HOMO do metóxido e LUMO do monoglicerídeo.



Na Figura 5.25 é possível fazer uma análise espacial dos orbitais HOMO e LUMO do metóxido e HOMO e LUMO da molécula de monoglicerídeo palmítico. Nessa figura, são apresentadas as interações entre o orbital HOMO do metóxido e LUMO da molécula de monoglicerídeo palmítico, sendo possível observar simetria entre os dois orbitais de fronteira, que é um dos requisitos para que haja a reação intermolecular. Constata-se que os lóbulos de ambos orbitais são regulares em tamanho e em pólos energéticos, e que as energia são próximas com delta de energia de 3,1 eV. Sendo equivalentes energética e espacialmente os orbitais, pode ocorrer a combinação dos mesmos.

Não sendo assim para a interação dos orbitais LUMO do metanol e HOMO do monoglicerídeo, sendo a diferença de energia muito maior 21,71 eV e espacialmente bem diferentes os orbitais.

CAPITULO 6. CATÁLISE HETEROGÊNEA

O presente capítulo apresenta o estudo experimental e teórico das reações de transesterificação básica de óleo de pinhão manso utilizando catalisadores básicos heterogêneos.

6.1 Introdução

A transesterificação catalisada por bases homogêneas requer que o conteúdo de ácidos graxos livres seja baixo, e que os glicerídeos e álcool sejam anidros. A presença de ácidos livres exige uma maior quantidade de catalisador, a fim de neutralizá-los, gerando sabões solúveis. A água, por sua vez, provoca uma saponificação ainda mais intensa, diminuindo o rendimento de ésteres. A formação de sabão causa aumento da viscosidade, formação de gel e solubilização do óleo ou gordura no glicerol, dificultando assim a separação dos ésteres.

A patente US 2.383.601 recomenda o uso de álcool anidro quando o teor de ácidos graxos livres é alto. Mesmo assim, utilizando-se insumos completamente isentos de água, óleos vegetais de acidez inferior a 0,1% e catalisadores homogêneos como hidróxido de sódio ou potássio, metilato ou etilato de sódio ou de potássio, o processo apresenta alguns problemas. A solubilidade, ainda que parcial, dos catalisadores homogêneos no biodiesel, exige uma lavagem cuidadosa do produto, empregando-se soluções de ácido cítrico ou outro ácido orgânico que

produzirão quantidades significativas de efluentes que demandam custos para o tratamento. Outro aspecto relevante é a qualidade do glicerol, importante sub-produto gerado no processo de transesterificação, cujo valor está diretamente relacionado à pureza. No processo convencional, por catálise homogênea, a maior parte do catalisador fica na fase do glicerol após o final da reação. Para purificar o glicerol, necessita-se neutralizar o catalisador com ácido forte, seguido de lavagens para remoção dos sais formados. Portanto, o catalisador utilizado no processo é completamente perdido nas operações unitárias de purificação do biodiesel e do glicerol.

A utilização de catalisadores básicos heterogêneos minimiza os custos de separação e purificação do biodiesel e da glicerina, trazendo ainda maior atratividade a esse processo pela menor geração de efluentes, redução dos problemas de corrosão e reutilização do catalisador.

A catálise heterogênea é considerada um dos mais importantes segmentos da catálise com grande aplicação nos mais diversos setores da indústria química e petroquímica.

O presente capítulo apresenta o estudo experimental e teórico das reações de transesterificação básica de óleo de pinhão manso utilizando catalisadores básicos heterogêneos tipo hidrotalcita. Serão descritas as metodologias utilizadas e os resultados obtidos experimentais e teóricos da cinética das reações com metanol e etanol, que permitiram definir o mecanismo de reação, a etapa controladora e as condições que maximizam a conversão final.

6.2. Catalisadores heterogêneos básicos

As propriedades catalíticas dos catalisadores básicos heterogêneos estão relacionadas, fundamentalmente, com a quantidade e forças dos centros básicos da superfície.

Existe uma série de materiais considerados como catalisadores básicos heterogêneos, que podem dividir-se em 4 grupos:

→ Óxidos metálicos

- → Zeólitas e zeótipos
- → Outras espécies
- → Argilas aniônicas

A basicidade de um <u>óxido metálico</u> se relaciona com as propriedades eletrodoadoras do ânion oxigênio combinado, de modo que quanto mais alto seja a carga parcial negativa sobre o oxigênio (-q₀), maior a basicidade do óxido. Cátions com cargas pequenas e grandes raios levarão a fracas ligações com os íons O⁻² e, portanto, os óxidos correspondentes serão mais básicos. Por isso, a grande facilidade de adsorção de vários compostos pelos óxidos alcalinos e alcalino-terrosos e a maior dificuldade de adsorção pelos óxidos de metais de transição.

As <u>zeólitas</u> são aluminosilicatos cristalinos, de estrutura tridimensional, formada por tetraedros (TO₄, onde T= Si ou Al) ligados entre si através de átomos de oxigênio. As unidades SiO₄ na estrutura são neutras, porém as unidades AlO₄ são carregadas negativamente. As zeólitas possuem estruturas porosas bem definidas, com poros que apresentam diâmetros semelhantes aos diâmetros cinéticos de moléculas orgânicas. Esta estrutura porosa confere ás zeólitas uma seletividade que depende também das propriedades intrínsecas dos sítios catalíticos. Porém esta alta seletividade pode conferir às zeólitas alguns inconvenientes como, por exemplo, limitação do tamanho de molécula a serem sintetizadas devido ao tamanho da abertura das cavidades (ou dos canais), que impedem o acesso de moléculas muito volumosas ou dificultam sua difusão dentro do espaço cristalino. Com o objetivo de aumentar a força básica destes catalisadores, se utilizam compostos metálicos neutros ou iônicos (óxidos, hidróxidos, sais) de metais alcalinos, principalmente sódio e potássio. [¹²⁶]

Os <u>zeótipos</u> são materiais porosos que têm na rede cristalina outros cátions em posições tetraédricas ou octaédricas, substituindo os AlO₄ da zeólita convencional (exemplo: Ge⁴⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺, V⁴⁺, B³⁺, entre outros). Os estudos mais recentes têm sido enfocados nos titanosilicatos [^{127,128,129,130,131,132,133}].

As denominadas "<u>outras espécies</u>" são aquelas substâncias em que o centro ativo básico não é o átomo de oxigênio, com um par de elétrons livres, como acontece na grande maíoria dos catalisadores básicos. Os centros básicos destas espécies estão constituídos de natureza diferente, sendo sua reatividade diferente. Um exemplo são os sais suportados em alumina. A basicidade do fluoreto de potássio suportado em alumina é atribuída à espécie F coordenada com Al-OH gerada em presença de água.

As <u>argilas aniônicas</u> são hidróxidos mistos lamelares sintéticos ou naturais, com espaço interlamelar contendo ânions que podem ser trocados, e são definidas por sua composição química, espaçamento basal e seqüência de empacotamento. Dentre as várias argilas aniônicas utilizadas industrialmente, destacam-se os materiais do tipo hidrotalcita, as que serão analisadas detalhadamente a seguir, por ser objeto de estudo nesta tese.

6.2.1 Aspectos estruturais de materiais do tipo hidrotalcita

Os compostos do tipo hidrotalcita (hydrotalcite-like compounds, HTlc's) ou hidróxidos duplos lamelares (layered double hydroxides, LDH's) são argilas aniônicas naturais, que contêm ânions carbonato intercalados entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio. Compostos do tipo hidrotalcita (do inglês: "hydrotalcite-like compounds") são hidróxidos duplos lamelares (HDL) com a presença de cátions metálicos numa estrutura lamelar semelhante a da brucita (Mg(OH)₂) [¹³⁴].

Varias são as propriedades destes compostos que provocam um grande interesse desde o ponto de vista puramente químico e desde o ponto de vista da catálise:

- Elevada área superficial; alta dispersão e boa resistência à sinterização.
- Excelentes propriedades básicas, superior aos óxidos e hidróxidos correspondentes.
- Formação de mistura homogênea de óxidos com cristais de tamanho muito pequeno, estáveis a tratamentos térmicos, que por redução formam pequenos cristalitos metálicos termicamente estáveis;

São materiais com "efeito memória", que permite a reconstrução da estrutura original da hidrotalcita quando a forma calcinada é colocada em contato com uma solução aquosa.

Os primeiros estudos estruturais detalhados foram realizados por Allmann et al. [¹³⁵] e Taylor et al. [¹³⁶] em piroaurita e a sjogrenita de composição aproximada Mg₆Fe₂(OH)₁₆CO₃·H₂O. Posteriormente Allmann determinou a estrutura da hidrotalcita [¹³⁷].

Apesar de não serem abundantes na natureza, a síntese dos hidróxidos duplos lamelares em laboratórios é relativamente fácil. Estes compostos são representados pela seguinte fórmula geral.

$$M^{2+}_{1-x} M^{3+}_{x} (OH)_{2} (A^{n-})_{x/n} * y H_{2}O$$

onde: M^{+2} representa um cátion metálico divalente; M^{+3} , um cátion trivalente; A^{n} , um ânion intercalado com carga n-; x, a razão entre os cátions di- e trivalentes; y, o número de mols de água.

Para melhor compreender a estrutura dos HDLs, podemos, interpretá-la como derivada da brucita (Mg(OH)2), onde os íons Mg²⁺ são coordenados octaedricamente por grupos hidroxila com os octaedros compartilhando arestas, formando camadas neutras infinitas, que são mantidas empilhadas através de ligações de hidrogênio, como representado na Figura 6.1. Quando alguns íons Mg²⁺ são isomorficamente substituídos por íons trivalentes (por exemplo Al³⁺), uma carga residual positiva é gerada na lamela. Esta carga positiva gerada é compensada por ânions intercalados entre as lamelas, empilhando-as umas sobre as outras resultando, desta forma, na estrutura da hidrotalcita.

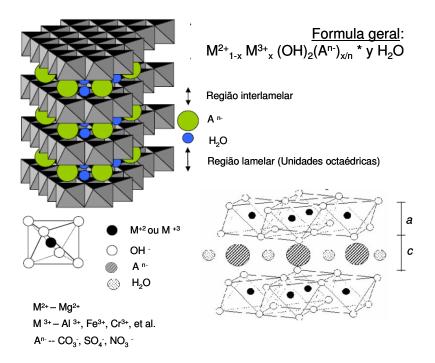


Figura 6.1. Representação esquemática de um composto do tipo hidrotalcita [138, 139]

As camadas de brucita podem situar-se em duas simetrias: romboédrica ou hexagonal. A fase romboédrica (piroaurita) é a fase mais abundante na natureza, e a fase hexagonal é a forma estável a alta temperatura.

Uma grande quantidade de HDLs naturais e sintéticos contendo cátions metálicos vem sendo estudados; os cátions divalentes mais comuns, além do Mg, são os Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca e os cátions trivalentes são os de Al, Cr, Mn, Fe, Co e Ni. Várias combinações de cátions di e trivalentes foram utilizadas para a síntese de HDLs, por diferentes autores[140,141,142] variando também os métodos de síntese. Os cátions metálicos utilizados para estas sínteses de HDLs devem possuir coordenação octaédrica e raio iônico na faixa de 0,50 – 0,74 Å, para que ocorra a formação da estrutura.

Particularmente, hidrotalcitas com a composição $[Mg_{1-x} Al_x (OH)_2]^{x+}((CO_3)_{x/2} yH_2O)$ têm sido largamente utilizadas em pesquisas, por causa da acidez gerada por cátions de Al^{3+} isolados. Estes materiais apresentam características básicas superiores aos óxidos metálicos $[^{143}]$.

Um fator importante na composição da hidrotalcita Mg/Al é a razão molar x, que equivale à quantidade de íons Mg substituídos por Al, relação x = Al / (Al+Mg). Essa razão afeta as características físico-químicas e reacionais do sólido.

Não obstante a afirmação de que hidrotalcitas possam existir para valores de x entre 0,1 e 0,5 [¹⁴⁴], muitas indicações mostram que se formam compostos tipo hidrotalcitas somente para valores de x entre 0,2 e 0,33 [126, ¹⁴⁵, ¹⁴⁶], porque para valores de x diferentes deste intervalo formam-se os hidróxidos ou óxidos livres de cátions em excesso, misturados com hidrotalcitas.

Figura 6.2. Estrutura lamelar das hidrotalcitas Mg/Al.

Os íons Al³⁺ na camada lamelar permanecem distantes uns dos outros, devido à repulsão de cargas positivas (Figura 6.2) [¹⁴⁷]. Para valores superiores de x menores que 0,33, o alumínio octaédrico não tem vizinhos, já para valores maiores de x, o aumento do número de vizinhos do alumínio leva à formação de Al(OH)₃. Do mesmo modo, baixos valores de x levam a uma alta densidade de magnésios octaédricos na camada lamelar, agindo como núcleos para a formação de Mg(OH)₂. Segundo Allmann, 1970 [¹⁴⁸], as propriedades físicas e estruturais evidenciam a natureza desordenada da região interlamelar, onde estão localizados os ânions e a água. O ânion (tamanho e carga) e a quantidade de água influenciam no parâmetro *c* (distância interlamelar) e muito fracamente no parâmetro de cela *a* (distância lamelar).

Conhece-se que a presença de água pode afetar a atividade de alguns catalisadores heterogêneos. Os catalisadores de hidrotalcita calcinada e óxido de magnésio são muito pouco

afetados pela presença de água, fato relevante considerando o custo elevado das matérias primas anidras, abrindo a possibilidade de usar etanol hidratado (96%) [149,150].

6.2.1.1 Basicidade superficial dos materiais do tipo hidrotalcita

A classificação de acidez e basicidade é comumente feita por meio dos modelos clássicos de Brönsted e de Lewis: sítios de Brönsted são aqueles que doam ou recebem prótons, ou seja, sítios ácidos e básicos, respectivamente; e os sítios de Lewis são doadores ou receptores de pares de elétrons, ou seja, sítios básicos e ácidos, respectivamente [151].

De acordo com March (1992), a facilidade com que uma reação ácido-base ocorre depende da força do ácido e da base e também de outra qualidade, chamada de "dureza" ou "moleza". Os cátions Mg²⁺ e Al³⁺ e os ânions O²⁻ e OH⁻, contidos na hidrotalcita, são classificados como ácidos e bases "duras", respectivamente. Os ácidos "duros" são átomos receptores pequenos, apresentam carga positiva elevada, e não possuem par de elétrons não-compartilhados em sua camada de valência; possuem baixa capacidade de polarização e alta eletronegatividade. As bases "duras" são átomos doadores de elétrons, com alta eletronegatividade e baixa capacidade de se polarizar, dificuldade de sofrer redução e dificuldade de sofrer oxidação [¹⁵¹151].

A acidez ou basicidade de um catalisador é importante para determinar sua atividade e seletividade. Nas hidrotalcita tipo Mg/Al, a natureza, densidade e força de sítios básicos na superfície relacionam-se com o teor de magnésio substituído e com a temperatura de calcinação [152]. Em MgO puros, os sítios básicos fortes referem-se ao ânion O²⁻, enquanto as hidrotalcitas calcinadas possuem sítios de baixa, média e forte basicidade.

Tichit *et al.* (1997) e Shen *et al.* (1998) [153,154] propuseram que os sítios básicos fracos em hidrotalcitas correspondem aos grupos OH da superfície. Os sítios de força moderada estão relacionados ao oxigênio nos pares Mg²⁺-O²⁻ e Al³⁺ -O²⁻. A presença desses sítios é favorecida em óxidos mistos de Mg/Al devido à alta eletronegatividade do Al³⁺ em relação ao Mg²⁺, os

quais diminuem a densidade de elétrons e, consequentemente, a nucleofilicidade dos ânions oxigênios vizinhos. Os ânions isolados O²⁻ são responsáveis pelos sítios básicos fortes dos óxidos simples e, em hidrotalcitas, correspondem aos íons O²⁻ associados às vacâncias catiônicas geradas pela introdução de Al³⁺ na estrutura do MgO.

6.2.2 Decomposição térmica de materiais do tipo hidrotalcita

Os tratamentos térmicos de materiais do tipo hidrotalcita são caracterizados por transições endotérmicas, que dependem, qualitativa e quantitativamente da natureza e quantidade relativa de cátions e tipo de ânion de compensação.

No Gráfico 6.1 é apresentado o resultado da análise de uma hidrotalcita Mg-Al, e observa-se que o aquecimento leva â perda de massa em dois estágios. O primeiro é a perda de água fisicamente adsorvida, detectada quando a amostra é aquecida até 250° C. O aquecimento de 250° C a 500° C resulta na perda simultânea de grupos hidroxila e carbonato nas formas de H_2O e CO_2 , respectivamente.

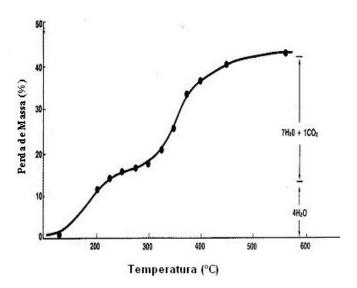


Gráfico 6.1. Decomposição de materiais do tipo hidrotalcita Mg-Al de acordo com Reichle (1985) [146]

Beres et al. (1999) estudaram a decomposição térmica de materiais do tipo hidrotalcita Mg-Al, sintetizadas a partir de bases de Na [155]. Observa-se no Gráfico 6.2 um processo endotérmico

próximo a 117° C, atribuído à perda de água adsorvida entre as camadas. A segunda e terceira perdas que ocorrem entre 410 e 520° C são resultado da combinação da decomposição de íons carbonato (com evolução de CO₂) com a desidroxilação profunda do material. Os dois processos endotérmicos levam ao colapso da estrutura lamelar. Esse rearranjo é indicado por um pico endotérmico na curva DTA (análise termo-diferencial) na região de 580° C. A estrutura lamelar é completamente destruída a 620° C [155].

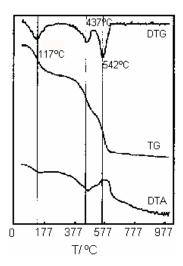


Gráfico 6.2. Características térmicas de hidrotalcitas Mg-Al-CO₃ ²⁻ (taxa de aquecimento = 10°/min) de acordo com Béres et al. (1999) [155].

Segundo Reichle (1986) a decomposição térmica de materiais do tipo hidrotalcita leva aos óxidos metálicos ativos [156]. No aquecimento de uma hidrotalcita Mg-Al-CO₃, a perda de massa ocorre em etapas, conforme apresentado na Figura 6.3.

$$Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2}.mH_2O$$
 = até 250°C $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2}$

$$> 250^{\circ}\text{C}$$
 $Mg_{1-x}Al_xO(OH)_x$ $\longrightarrow Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2}$ $\longrightarrow 800^{\circ}\text{C}$ $x_{/2}MgAl_2O_4 + (1-3x/_2)MgO$

Figura 6.3. Esquema de decomposição de materiais do tipo hidrotalcita [156] Inicialmente as moléculas de água são perdidas quando a hidrotalcita é aquecida até 250° C, enquanto as hidroxilas da estrutura e os íons carbonato das intercamadas são retidos. Essa perda de água é reversível, sugerindo que a hidrotalcita desidratada pode funcionar como um

agente desidratante suave. Aquecendo acima de 250° C, ocorre a perda simultânea de grupos hidroxila e carbonato na forma de água e CO₂, respectivamente, com a formação do hidróxido (Mg_{1-x}Al_xO(OH)_x). O aquecimento acima de 500° C resulta na perda de água pela condensação de hidroxilas residuais e formação do óxido duplo. Em temperaturas maiores que 800° C, temse a formação irreversível de duas fases: uma de MgO e outra, espinélio, de MgAl₂O₄, que são bem identificadas quando analisadas por difração de raios X [¹⁵⁶].

Kloprogge e Frost (1999) [157], estudando hidrotalcitas de Mg, Ni e Co, verificaram comportamentos semelhantes na decomposição térmica, ou seja, foram detectadas, para as amostras calcinadas a 800° C, a presença de MgO e MgAl₂O₄ para hidrotalcitas Mg, NiO e Ni₂Al₂O₄ para hidrotalcita Ni e CoO e CoAl₂O₄ para hidrotalcita Co.

Rey e Fornés (1992) [158] estudaram hidrotalcitas Mg-Al com razões Al/(Al + Mg) igual a 0,25 e 0,33 e dividiram a decomposição térmica desses materiais em três regiões: uma primeira de 27° C a 227° C; a segunda de 227° C a 527° C e a terceira de 527° C a 1.000° C. No Gráfico 6.3 são apresentadas as análises termogravimétricas (TG) e termodiferenciais (TD) das hidrotalcitas Mg-Al de razão molar 0,25 e 0,33. Na primeira região (27 a 227° C), a perda de massa é atribuída à remoção de água entre as lamelas, porém com o auxílio de outras técnicas, como infravermelho e ressonância magnética, detectou-se que, além da água interlamelar, uma desidroxilação parcial também ocorre, o que foi observado principalmente entre 100° C e 227° C. Essa desidroxilação não destrói a estrutura lamelar, apenas causa uma "desordem" no empacotamento das camadas.

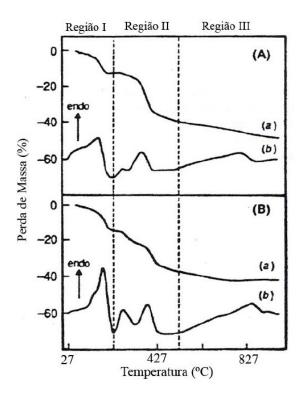


Gráfico 6.3. Análises termogravimétrica (a) e termodiferencial (b) das hidrotalcitas com razões molares Al/(Al + Mg) iguais a (A) 0,25 e (B) 0,33, realizadas por Rey e Fornés (1992) [158].

As mudanças estruturais mais significativas são observadas na região II. Sato et al. (1986) observaram a presença de um único pico de perda de massa que foi atribuído à eliminação de CO₂ e H₂O [¹⁵⁹]. No entanto, Rey e Fornés (1992) observaram duas perdas nas hidrotalcitas de razão molar 0,25 e 0,33, o que sugere a presença de dois fenômenos. Em seguida, esses autores utilizaram o infravermelho e a ressonância magnética e verificaram que, nessa região, ocorre uma desidroxilação progressiva até a completa eliminação dos grupos OH até 427° C. Acima dessa temperatura, os íons carbonato passam a ser eliminados, processo que pode estar associado ao segundo pico observado. Nessa região, a estrutura lamelar colapsa e se tem a formação do óxido misto de Mg e Al.

Na região entre 427° C e 1.000° C, os picos observados referem-se ainda à presença de grupos carbonato que estão sendo eliminados. Rey e Fornés (1992) verificaram que o grupo carbonato

é eliminado completamente da estrutura acima de 827° C e o óxido misto decompõe-se em MgO e MgAl₂O₄ [¹⁵⁸].

Estes óxidos mistos, derivados da calcinação das hidrotalcitas, possuem o chamado "efeito memória", que consiste na reconstrução da estrutura original da hidrotalcita quando a forma calcinada é colocada em contato com uma solução aquosa. Este efeito é relevante na performance de um catalisador heterogêneo [160,161,162,163,164]. Estudos de difração de raios-X da hidrotalcita mostram que a estrutura de camada que desapareceu sob a calcinação, pode ser restaurada com uma re-hidratação [165].

6.2.3 Mecanismo e cinética de reação

A cinética das catálises heterogênea e homogênea é diferente. Na catálise heterogênea, além da reação química, estão envolvidas outras 6 etapas [104]:

- 1. Difusão dos reagentes do seio do fluido até a superfície do catalisador (externa)
- 2. Difusão dos reagentes da superfície externa para o interior dos poros

Nesta etapa, ocorre a aproximação dos reagentes em relação aos sítios ativos do catalisador, onde ocorrerá a adsorção química.

3. Adsorção química ou física

A adsorção pode ser química ou física, de acordo com a natureza das ligações estabelecidas entre o adsorvente e o adsorbato. Se as ligações são fracas, sem modificações na natureza química da espécie adsorvida, então ocorre uma fisissorção; se são ligações químicas, então o fenômeno é uma quimissorção. De qualquer forma, uma ou mais substâncias reagentes ficam presas à superfície do catalisador, nos sítios ativos do catalisador.

4. Reação

Na maioria dos casos de cinética heterogênea, esta etapa é a controladora da cinética química (etapa lenta).

5. Dessorção

Processo inverso ao de adsorção. Os produtos formados durante a reação são difundidos dos sítios ativos do catalisador.

- 6. Difusão dos produtos do interior dos poros para a superfície externa
- 7. Difusão dos produtos da superfície externa para o seio do fluido

Enquanto as etapas 1, 2, 6 e 7 são de natureza física, as etapas 3, 4 e 5 são de natureza química e dependem fundamentalmente da natureza do sólido utilizado como catalisador.

A expressão da taxa global de reação das reações heterogêneas inclui termos que levam em conta a transferência de massa entre as fases, além do termo correspondente à cinética química em si. A formulação da equação levará, além da reação, aos fenômenos de adsorção e dessorção, o que é freqüentemente feito na catálise heterogênea com o conjunto de formulações do modelo geral de Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson (LHHW) [166].

Este modelo assume que [166,167]:

- Para o equilíbrio, o número de sítios adsorvidos é fixo.
- Apenas uma entidade adsorvida pode ser ligada em cada sítio ativo superficial.
- A adsorção é energeticamente idêntica em todos os centros ativos e é independente da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança. (Equivale a considerar o mesmo calor de adsorção para todos os centros ativos da superfície, independente da abertura superficial).
- Não há interação entre as moléculas adjacentes adsorvidas; as reações que ocorrem nos sítios ativos são reversíveis.

Existem vários estudos realizados sobre a cinética da transesterificação catalisada por catalisadores homogêneos básicos [57, 96, 99, 168, 169]. Entretanto existe muito pouca informação relacionada à cinética da transesterificação básica heterogênea.

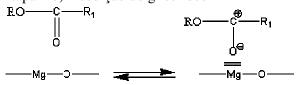
Três mecanismos têm sido propostos, obtidos do conjunto de formulações do modelo geral de LHHW, que tentam descrever o conjunto de transformações químicas e físicas que ocorrem na catálise heterogênea:

- Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson (LHHW) [166,170]
- Mecanismo Eley-Rideal [171]

Mecanismo LHHW: Este mecanismo propõe que a reação de transesterificação consiste em 5 etapas: nas duas primeiras ocorre a adsorção dos reagentes nos sítios ativos; na etapa 3 ocorre a reação química na superfície e os produtos ficam adsorvidos; nas etapas 4 e 5 ocorre a dessorção dos produtos. O mecanismo é apresentado na Figura 6.4, utilizando como catalisador heterogêneo a hidrotalcita.

Etapa 1 a) Adsorção do álcool

Etapa 1 b) Adsorção do glicerídeo



Etapa 2. Reação na superfície



Etapa 3 a) Dessorção do éster

Etapa 3 b) Dessorção do álcool

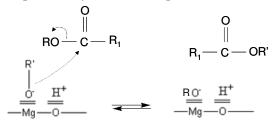
Figura 6.4. Mecanismo de reação heterogênea, proposto por LHHW [166,170]

O Mecanismo de Eley-Rideal consta de 3 etapas, e sugere que não ocorre adsorção dos dois reagente, só de um (álcool), ocorrendo a reação na fase líquida. O mecanismo pode ser observado a seguir na Figura 6.5.

Etapa 1. Adsorção do álcool



Etapa 2. Reação em fase líquida



Etapa 3. Dessorção do álcool

Figura 6.5. Mecanismo de reação heterogênea, proposto por Eley-Rideal [171]

Tanguy F. Dossin e colaboradores (2005) estudaram a cinética da reação de transesterificação do etil acetato com metanol, catalisada pelo sólido básico óxido de magnésio, e concluíram que o mecanismo Eley-Rideal descreve satisfatoriamente as dados experimentais obtidos [172].

Galen J. e colaboradores (2003) estudaram a reação de transesterificação do óleo de soja concluindo que vários metais (níquel, ferro e paládio) e zeólitas (NaX faujazita e ETS-10) são catalisadores efetivos, obtendo conversões de triglicerídeos maiores que 90% [173].

Baseados no modelo geral LHHW, obtiveram expressões matemáticas para as equações de taxa de reação para catálise heterogênea, com a combinação de três termos: termo cinético, termo potência e termo de adsorção: [166,170]

sendo n: expoente de adsorção.

Nas tabelas a seguir, se definem cada fator da equação anterior, os que dependem da etapa controladora, se ocorre dissociação ou não do reagente limitante, e a quantidade de reagentes e produtos envolvidos na reação. Estas expressões matemáticas podem se usadas para os dois mecanismos anteriores [166].

Tabela 6.1. Força Motriz

Etapa Controladora	$A \leftrightarrow R$	$A \leftrightarrow R + S$	$A + B \leftrightarrow R$	$A + B \leftrightarrow R + S$
Adsorção de A	$P_A - (P_R/K)$	$P_A - (P_R P_S / K)$	$P_A - (P_R/KP_B)$	$P_A - (P_R P_S / K P_B)$
Adsorção de B	0	0	$P_B - (P_R/KP_A)$	$P_B - (P_R P_S / K P_A)$
Dessorção de R	$P_A - (P_R/K)$	$P_A/P_S - (P_R/K)$	$P_A P_B - (P_R / K)$	$P_A P_B / P_S - (P_R / K)$
Reação Química	$P_A - (P_R/K)$	$P_A - (P_R P_S / K)$	$P_A P_B - (P_R/K)$	$P_A P_B - (P_R P_S / K)$
Reação homogênea	$P_A - (P_R/K)$	$P_A - (P_R P_S / K)$	$P_A P_B - (P_R/K)$	$P_A P_B - (P_R P_S / K)$

Tabela 6.2. Determinação do Termo de adsorção geral: $(1+K_AP_A+K_BP_B+K_RP_R+K_SP_S+K_TP_T)^n$

	3			3 5 1 1/
Etapa Controladora	$A \leftrightarrow R$	$A \leftrightarrow R + S$	$A + B \leftrightarrow R$	$A + B \leftrightarrow R + S$
Adsorção de A	K_AP_R / K	$K_A P_R P_S / K$	$K_A P_R / K P_B$	$K_A P_R P_S / K P_B$
K _A P _A é substituído por				
Adsorção de B	0	0	K_BP_R / KP_A	$K_BP_RP_S/KP_A$
K _B P _B é substituído por				
Dessorção de R	KK_RP_A	KK_RP_A/P_S	$KK_RP_AP_B$	$KK_RP_AP_B/P_S$
K_RP_R é substituído por				
Adsorção de A com	$\left(\mathrm{K_{A}P_{R}/K}\right)^{1/2}$	$\left(K_{A}P_{R}P_{S}/K\right)^{1/2}$	$\left(K_{A}P_{R}/KP_{B}\right) ^{1/2}$	$\left(K_{A}P_{R}P_{S}/KP_{B}\right) ^{1/2}$
dissociação de A				
K _A P _A é substituído por				
Quando A não é adsorvido	0	0	0	0
K _A P _A é substituído por				
(similar para B, R ou S)				

T - Intermediário formado

Tabela 6.3.	Datas	Cimática	(£)
Tabela 0.5.	Paior	Cinenco	(I_{α})

Etapa controladora	f_c
Adsorção de A	k_{A}
Adsorção de B	k_{B}
Dessorção de R	$k_R K$
Adsorção de A com dissociação de A	k_{A}
Reação homogênea	k

Quando a etapa controladora é a reação química								
$A \leftrightarrow R$ $A \leftrightarrow R + S$ $A + B \leftrightarrow R$ $A + B \leftrightarrow R + R$								
Sem dissociação	kK_A	kK_A	kK_AK_B	kK_AK_B				
Com dissociação de A	kK_A	kK_A	kK_AK_B	kK_AK_B				
Sem adsorção de B	kK_A	kK_A	kK_A	kK_A				
Sem adsorção de B e	kK_A	kK_A	kK_A	$k\mathbf{K}_{A}$				
dissociação de A	МIXA	ммд	кIXA	кKA				

Tabela 6.4. Expoente de adsorção (n)

		3 \	/	
Etapa Controladora	$A \leftrightarrow R$	$A \leftrightarrow R + S$	$A + B \leftrightarrow R$	$A + B \leftrightarrow R + S$
Adsorção de A sem dissociação	1	1	1	1
Dessorção de R	1	1	1	1
Adsorção de A, com dissociação	2	2	2	2
Reação química sem dissociação de A	1	2	2	2
Reação química com dissociação de A	2	2	3	3
Reação química sem dissociação de A	-	-	1	2
(Sem adsorção de B)				
Reação química com dissociação de A	-	-	2	2
(Sem adsorção de B)				

Sendo:

(-r_A): Taxa de reação, mol gcat-1 min-1

P_{A, B, R, S}: Pressão parcial de cada componente (A, B, R e S), atm

k: Coeficiente cinético, mol gcat-1 min-1

K : Constante de equilíbrio da reação, adimensional

K_{A, B, R, S}: Constate de reação de cada componente (A, B, R e S), atm-1

k_{A, B, R}: Coeficiente cinético de cada componente (A, B e R), mol gcat-1 min-1 atm-1

6.3 Transesterificação básica heterogênea dos óleos vegetais

A síntese de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia pequena usando catalisadores homogêneos, ácidos e básicos, é bastante conhecida. No entanto, como já mencionado anteriormente, a remoção destes catalisadores é tecnicamente difícil e resulta em custo adicional para o produto final.

Pesquisas mais recentes têm focalizado o uso de catalisadores heterogêneos para produzir ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, porque sua utilização na reação de transesterificação simplifica e economiza, grandemente, as etapas de separação e purificação dos produtos.

Estas vantagens, unidas aos benefícios ambientais, pela redução de efluentes contaminantes que provocam o processo de produção de biodiesel com catalisadores homogêneos, têm feito com que os estudos dos catalisadores heterogêneos se encontrem em pleno desenvolvimento.

Várias pesquisas recentes relacionadas à transesterificação de triglicerídeos envolvem o uso de catalisadores heterogêneos. Em particular, as hidrotalcitas Mg-Al são potencialmente

interessantes para a reação de transesterificação, por suas características de trocadores de ânions, adsorvente e catalisador básico sólido [143].

As hidrotalcitas têm sido usadas como precursores de catalisadores e têm atraído muita atenção durante o desenvolvimento de novas tecnologias sustentáveis [155,174,175]. No entanto, poucos são os trabalhos publicados utilizando hidrotalcitas como catalisadores para a reação de transesterificação, dentre os quais, podem ser mencionados:

Leclercq et al., 2001 [176] utilizaram uma hidrotalcita comercial de fração molar de alumínio 0,3 e área superficial igual a 160 m²/g. No trabalho foi realizada a metanólise do óleo de colza (Rapeseed Oil), com 0,5 g de catalisador e 275 de razão molar metanol:óleo. Depois de 22 horas de reação à temperatura de refluxo do metanol, obteve-se conversão de 12,5% na ausência de calcinação do catalisador e calcinando-o a 723K obteve-se uma conversão de 34%. Di Serio et al., 2007 [177] utilizaram hidrotalcita de 0,18 de razão Al/(Al+ Mg) calcinada a 500 °C na reação de transesterificação do óleo de soja. Variando a razão molar metanol:óleo, a concentração do catalisador e a temperatura de reação obtiveram elevadas conversões. A reação com 10% de catalisador, razão molar metanol:óleo de 6:1 e 100°C de temperatura atingiu 80% de conversão. Aumentando a temperatura a 200°C e utilizando 5% de catalisador a conversão foi superior a 90% e finalmente para razão metanol/óleo de 12, 10% de catalisador e 215-225°C depois de 60 minutos de reação obteve-se 94% de conversão.

Cantrell et al. 2005 [¹⁷⁸] obtiveram uma conversão de 74,8% na reação de transesterificação do gliceril tributirato, utilizando hidrotalcita com 0,25 de razão Al/ (Al+ Mg) calcinada durante 3 horas a 450°C. A reação foi conduzida durante 3 horas a 60°C, razão molar metanol/ gliceril tributirato de 30 e 0,05g de catalisador. Os autores testaram outras hidrotalcitas com menor teor de magnésio, obtendo menores conversões.

Xi e Davis 2007 [¹⁷⁹] estudaram a cinética da transesterificação do triglicerídeo de butirato com metanol catalisada por hidrotalcitas com razão Al/ (Al+ Mg) igual a 4 calcinadas e re-

hidratadas. As constantes de velocidade da reação determinadas descrevem quantitativamente a atividade do catalisador calcinado. Os sítios básicos de Bronsted permanecem ativos em presença de água, no entanto altos níveis de re-hidratação causam a desativação do catalisador, presumivelmente pela hidrólise do éster e formação do acido butírico que reage com os sítios básicos do catalisador.

Barakos e colaboradores, 2007 [¹⁸⁰] utilizaram hidrotalcitas com 2 de razão Al/ (Al+ Mg) para catalisar a transesterificação do óleo de algodão refinado e um óleo de algodão de alta acidez. Os experimentos foram realizados à temperatura de 180-200°C, razão molar metanol/óleo de 6, e 1% de catalisador, obtendo-se conversões superiores a 80%. Neste estudo foi analisada a influência da acidez e o teor da água sobre a reação, demonstrando-se que estes fatores não afetaram o rendimento final.

A transesterificação de gordura de aves com metanol, por 2 horas a 120°C, utilizando catalisadores de hidrotalcita Mg–Al, foi estudada por Liu e colaboradores [¹⁸¹]. A maior conversão dos triglicerídeos foi obtida com catalisador calcinado a 550°C. A re-calcinação da hidrotalcita utilizada no primeiro ciclo de reações possibilitou regenerar rapidamente a atividade catalítica.

Xie et al. 2006 [¹⁸²] obtiveram uma conversão de 67% na metanólise do óleo de soja, utilizando hidrotalcita calcinada a diferentes temperaturas (300 - 800°C) com razão Mg/Al de 2, 2,5, 3, 3,5 e 4. A reação foi conduzida durante 9 horas à temperatura de refluxo do metanol, razão molar metanol/ gliceril tributirato de 15 e 7,5g de catalisador. A hidrotalcita de razão 3 e calcinada a 500°C foi o catalisador de maior atividade, obtendo-se as maiores conversões.

Recentemente, foi confirmada uma patente na Itália com boa performance da hidrotalcita calcinada e óxido de magnésio na reação de transesterificação para obter biodiesel [183].

De um modo geral, os diferentes resultados obtidos com o uso de catalisadores heterogêneos básicos associam altas conversões com temperatura e/ou elevadas relações álcool/óleo e tempo

de reação. Assim, o grande desafio está na busca do catalisador que permita a obtenção de conversões equivalentes àquelas obtidas em meio homogêneo em condições reacionais viáveis do ponto de vista comercial.

6.4 Estudo experimental da transesterificação básica do óleo de pinhão manso.

6.4.1 Metodologia

6.4.1.1 Materiais

Para execução dos experimentos foram utilizados basicamente os seguintes materiais:

- Reator PARR 4842;
- Balanças analítica e semi-analítica;
- Mufla;
- Estufa;
- Utensílios diversos como béqueres, erlenmeyers, buretas, espátulas, balões volumétricos, funis de separação, etc.

E os compostos químicos:

- Óleo de Pinhão Manso, cedido pela Academia de Ciências de Cuba.
- Hidrotalcita comercial em pó, razão nominal de 0,33, de fórmula Mg₄ Al₂ (OH)₁₂ CO₃ + 3H₂O,
 cedida pelo Centro de Pesquisas do Petróleo de Cuba.
- Álcool metílico 99,9% (Tédia Brasil);
- Álcool etílico 99,9% (Tédia Brasil);

6.4.1.2 Caracterização dos catalisadores utilizados

Nas reações de transesterificação heterogênea do óleo de pinhão manso foi utilizado um catalisador de hidrotalcita comercial, razão nominal de 0,33, fornecido pelo Centro de Pesquisas do petróleo em Cuba e o Laboratório Central de Mineralogia (LACEMI) "José Isaac

del Corral" em Cuba. Algumas das características estruturais da hidrotalcita utilizada foram definidas pelo fornecedor, estas são apresentadas na tabela a seguir:

Tabela 6.5. Características da hidrotalcita utilizada

Tubela 6.5. Caracteristicas	da marotatotta atmizada
	Valor
Formula química	$Mg_4 Al_2 (OH)_{12} CO_3 + 3 H_2O$
Forma geométrica	Sólido em pó
Densidade, g/cm ³	2.09
Simetria	romboédrica
Distância dos cátions (a), Å	3,12
Distância entre as lamelas (c), Å	23,23
Área superficial, m²/g	64
Volume de poro, cm ³ /g	0,33
Diâmetro de poro, nm	5,15

Diversas técnicas podem ser utilizadas para determinar as características físicas e químicas de catalisadores, as propriedades texturais, como área superficial e distribuição de volume de poros, e as propriedades químicas por meio de análise química, estrutural e superficial. Dentre essas técnicas estão: fluorescência de raios X, difração de raios X, termogravimetria e adsorção-dessorção à temperatura programada da molécula-prova CO₂. A seguir são expostos os resultados obtidos na caracterização da amostra do catalisador utilizado, com a aplicação de cada uma das técnicas antes mencionadas.

Técnica de fluorescência de raios X (FRX)

A composição química do catalisador foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), em um equipamento modelo S4 explorer da marca BRUKER, dotado de tubo gerador e raio X de ródio. A análise foi realizada no laboratório GreenTec da Escola de Química.

A Tabela 6.6 apresenta os resultados da análise de FRX para a amostra de hidrotalcita de composição nominal x = 0.33. Estes resultados indicaram que a razão molar para a hidrotalcita utilizada foi da ordem de 0,34; no entanto a amostra será referenciada por sua composição nominal. A composição química elementar determinada confirmou que as concentrações dos cátions Al^{+3} e Mg^{+2} estão dentro do valor desejado.

Tabela 6.6. Resultados da Fluorescência de RX.

	Valor
Razão Al/(Al+Mg) Valor nominal	0,33
Mg^{+2} (%)	9,14
Al ⁺³ (%)	4,68
Razão Al/(Al+Mg) Valor real	0,34

Técnica de difração de raios X (DRX)

Para a determinação das fases cristalinas, assim como na identificação qualitativa e quantitativa de compostos cristalinos presentes na hidrotalcita, foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX) em um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex, com radiação de CuKα (30kV e 15mA), sendo o intervalo 2°< 2Θ < 70° com passo de 0,05° e aquisição de 2 segundos por passo. A identificação da fase de hidrotalcita presente no material comercial foi realizada através da comparação dos resultados obtidos com a ficha *Joint Committee for Powder Diffraction Sources* (JCPDS) 22-700, que apresenta uma indexação mais comum na literatura catalítica. A análise foi realizada nos laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA/UFRJ).

No Gráfico 6.4 é mostrado o difratograma da hidrotalcita utilizada. Na amostra de catalisador está presente a fase cristalina com estrutura do tipo hidrotalcita Mg-Al (JCPDS, 22-700) em 2θ ≈ 11,71°; 23,63°; 35,05°; 37,86°; 48,05°; 61,2°; 62,42° e 64,37°. Outras fases possíveis como óxidos e hidróxidos de Al ou Mg, não foram observadas no difratograma.

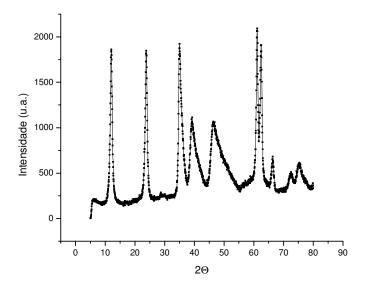


Gráfico 6.4. Espectro de DRX para a hidrotalcita de razão x= 0,33.

Técnica de Termogravimetria (TG)

A utilização da técnica de Termogravimetria (TG) permitiu a determinação da perda (em massa) da amostra em função da temperatura. Para o ensaio de termogravimetria foi utilizado o aparelho da marca Perkin Elmer modelo Pyris 1 TGA. A análise foi realizada no Laboratório de Ensaios de compósitos e de Análises térmicas do LADEQ/UFRJ.

A análise termogravimétrica da hidrotalcita Mg-Al, mostrada no Gráfico 6.5, apresenta duas etapas diferentes de perda de massa. A primeira, até temperaturas de cerca de 200°C, envolve a perda de água presente no espaço interlamelar. Estudos realizados têm demonstrado que esta perda de massa não destrói a estrutura lamelar [158,159]. A segunda etapa, que ocorre na faixa entre 200°C e valores acima de 400°C, resulta na quebra da estrutura lamelar junto com a decomposição dos ânions carbonato e da desidroxilação das lamelas do material. Foi demonstrado por Kanesaki E. (1998) [184] que a 500°C aparece uma fase pobremente cristalina, com estrutura de óxido de magnésio, que é usualmente chamada de óxido misto.

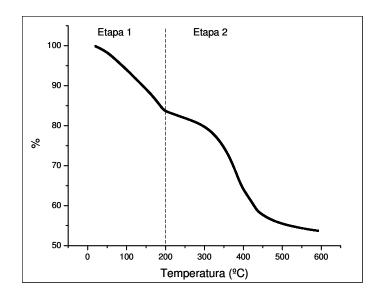


Gráfico 6.5. Análise termogravimétrica da hidrotalcita x = 0.33

Dessorção a temperatura programada de CO₂ (TPD-CO₂)

A dessorção a temperatura programada de CO₂ (TPD-CO₂) foi realizada utilizando espectrômetro de massas QMS-200 (BALZER). Primeiramente as amostras foram secas em He a 105 °C (5 °C/min) por 120 min. Em seguida as amostras foram esfriadas à temperatura ambiente e realizada a adsorção de CO₂ utilizando mistura 2,5% CO₂/He em fluxo de 40 mL/min. Em seguida foi realizada a purga com He. Finalizando, as amostras foram aquecidas até 700 °C (5 °C/min) utilizando He como gás de arraste na vazão de 30 mL/min. Foi utilizada 150 mg de amostra. As relações m/e = 2, 12, 15, 16, 17, 18, 27, 28, 29, 32 e 44 foram monitoradas para quantificação das espécies formadas. A análise foi realizada no Laboratório de Ensaios de compósitos e de Análises térmicas do LADEQ/UFRJ.

Considerando que as hidrotalcitas se decompõem facilmente com a temperatura, para a amostra foi realizado um experimento de decomposição, seguindo os mesmos procedimentos descritos anteriormente sem a etapa de adsorção de CO₂. A quantificação do CO₂ foi realizada pela diferença entre o experimento de decomposição e o TPD-CO₂.

Os resultados mostram-se na tabela a seguir

Tabela 6.7. Quantificação do TPD-CO₂ em moles CO₂/gcat.

	Valor
Decomposição	1,55E-4
$TPD-CO_2$	9,53E-4
Diferença	7,98E-4

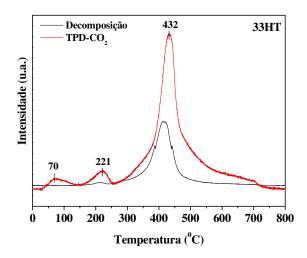


Gráfico 6.6. Quantificação do TPD-CO₂

Na dessorção de CO₂ à temperatura programada, mostrada no Gráfico 6.6, observam-se três picos que representam a presença de três sítios de forças diferentes. Estes sítios foram estudados e identificados em várias pesquisas [¹⁸⁵, ¹⁸⁶].

Segundo Bolognini *et al.* (2002), o primeiro pico que aparece a uma temperatura menor que 100° C é atribuído à interação com sítios de fraca basicidade; o segundo pico de dessorção acima dos 200° C está relacionado à dessorção de CO₂ a partir de sítios de basicidade moderada e o último pico, que é uma área de dessorção ampla, que engloba as temperaturas de 200° C a 400° C, é atribuído a um sítio de basicidade forte [¹⁸⁵].

6.4.1.3 Calcinação dos catalisadores utilizados

O catalisador tipo hidrotalcita que se utilizou na transesterificação heterogênea do óleo de pinhão manso foi calcinado a 200°C, 400°C e 600°C. O tratamento térmico foi realizado numa estufa, com velocidade de aquecimento de 5 K/min, até atingir a temperatura programada, onde as amostras permaneceram por 8 horas. Os catalisadores calcinados foram mantidos em dessecador até ser utilizados nas reações.

Considerando que a hidrotalcita utilizada na tese possui formula geral de Mg₄Al₂(OH)₁₂CO₃ yH₂O (Tabela 6.5). o esquema de decomposição pode ser definido como é mostrado na Figura 6.6.

$$\begin{array}{c} Mg_{4}Al_{2}(OH)_{12}CO_{3} \text{ y } H_{2}O & \longrightarrow Mg_{4}Al_{2}(OH)_{12}CO_{3} \\ \\ & \stackrel{>200^{\circ}\text{C}}{-\text{CO}_{2}, -5 \text{ H}_{2}O} & Mg_{4}Al_{2}O_{6}(OH)_{2} & \stackrel{>500^{\circ}\text{C}}{-\text{H}_{2}O} & Mg_{4}Al_{2}O_{7} \\ \\ & \stackrel{>}{\longrightarrow} MgAl_{2}O_{4} + 3 \text{ MgO} \end{array}$$

Figura 6.6. Esquema de decomposição da hidrotalcita utilizada.

Observa-se na Figura 6.6 que quando a hidrotalcita é aquecida a 200°C ocorre perda de massa atribuída à remoção de água interlamelar, enquanto as hidroxilas da estrutura e os íons carbonato das intercamadas são retidos, mantendo-se o empacotamento das camadas [156]. Aquecendo acima de 200°C, ocorre a perda simultânea de grupos hidroxila e carbonato na forma de água e CO₂, respectivamente, com a formação do hidróxido (Mg₄Al₂O₆(OH)₂), essa desidroxilação destrói a estrutura lamelar, e causa uma "desordem" no empacotamento das camadas [156,158,159]. Estes resultados foram corroborados pela análise termogravimétrica. O aquecimento acima de 500°C resulta na desidroxilação progressiva até a completa eliminação dos grupos OH, e formação do óxido misto de Mg e Al, na forma de MgAl₂O₄ [156]. Em temperaturas maiores que 800° C, tem-se a formação irreversível de duas fases, o óxido misto decompõe-se em MgO e MgAl₂O₄ [156].

Todas as reações de transesterificação do óleo foram realizadas utilizando hidrotalcita não calcinada e hidrotalcitas calcinadas a 200°C, 400°C e 600°C.

6.4.1.4 Reações de transesterificação

Todas as reações foram realizadas em reator descontínuo (Parr Instruments Inc. - Modelo 4842), do tipo autoclave, feito em aço inoxidável, de volume útil de 600mL e pressão máxima de trabalho de 10.000psi. O qual possui tubo para a retirada de amostras, bem como sistema de agitação e manta externa para aquecimento. (Figura 6.7)

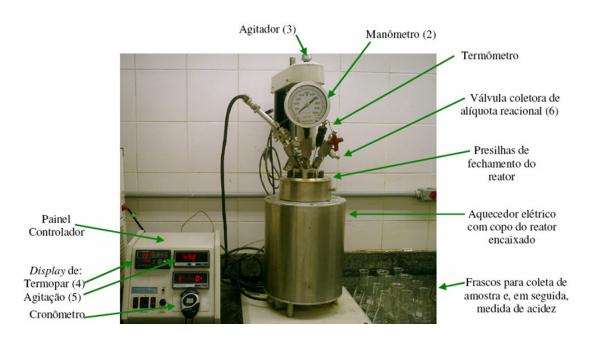


Figura 6.7. Reator PARR modelo 4842. Sistema reacional utilizado nas transesterificações com catalisador heterogêneo.

Os catalisadores foram transferidos para o reator em batelada, que contém a mistura de óleo com álcool. O sistema foi aquecido até a temperatura de reação. As quantidades do álcool e catalisador foram definidas em função da massa de óleo, o tempo de reação foi de 1 hora a 500 rpm. O acompanhamento das reações do estudo cinético foi realizado através da retirada de amostras do meio reacional, em diferentes tempos de reação (0, 15, 30, 45 e 60 min). Ao final de cada teste, o sistema é rapidamente esfriado e as fases separadas. A fase menos densa,

contendo a mistura de éster, é removida e após a eliminação do álcool, foi analisada conforme definido na seção 4.1.3.

Considerando que moderados valores de teor de água e acidez não afetam o rendimento final da reação heterogênea catalisada por compostos do tipo hidrotalcita [180], nestas reações não foi necessária a pré-esterificação do óleo de pinhão manso, realizada na catálise homogênea para reduzir a acidez do óleo a valores menores que 1.

6.4.1.5 Planejamento de experimentos

Para determinar as melhores condições experimentais para a obtenção de biodiesel a partir de óleo de pinhão manso, o efeito de algumas variáveis do sistema reacional foi investigado através do uso da metodologia de planejamento experimental. Um planejamento fatorial envolvendo 3 variáveis foi utilizado para estudar o efeito conjunto desses fatores sobre a variável de resposta (conversão da reação).

Tabela 6.8. Matriz de experimentos de catálise heterogênea.

	Metanol Níveis		Etanol Níveis	
Variável investigada				
	-1	+1	-1	+1
Razão molar metanol / óleo	3	15	3	15
Concentração de Catalisador (% peso)	1	10	1	10
Temperatura (°C)	140	200	140	200

Realizada a combinação entre variáveis independentes com os seus respectivos níveis tem-se um planejamento experimental constituído de 11 experimentos como mostra a Tabela 6.9 em que R, C e T são as variáveis estudadas nos experimentos, relativas à razão molar álcool/óleo, à concentração de catalisador e à temperatura, respectivamente. Além disso, a ordem de realização dos experimentos foi gerada aleatoriamente.

Tabela 6.9. Condições experimentais da transesterificação de óleo de pinhão manso com metanol e etanol (catalisador heterogêneo)

Exp.	Ordem	Razão molar (R)	Concentração de catalisador, % (C)	Temperatura, °C (T)	R	С	T
1	10	15	10	200	+1	+1	+1
2	8	15	10	140	+1	+1	-1
3	4	15	1	200	+1	-1	+1
4	6	15	1	140	+1	-1	-1
5	11	3	10	200	-1	+1	+1
6	2	3	10	140	-1	+1	-1
7	5	3	1	200	-1	-1	+1
8	3	3	1	140	-1	-1	-1
9	7	9	5.5	170	0	0	0
10	1	9	5.5	170	0	0	0
11	9	9	5.5	170	0	0	0

Nos experimentos foram utilizados 100g de óleo de pinhão manso, velocidade de agitação de 500 rpm e tempo de reação de 60 minutos. As hidrotalcitas calcinadas a diferentes temperaturas foram utilizadas como catalisadores da reação.

6.4.2 Resultados e Discussão

A Tabela 6.10 mostra os resultados do planejamento de experimentos, utilizando-se como variável reposta a conversão da reação.

Tabela 6.10. Resultados da conversão da transesterificação heterogênea de óleo de pinhão manso com metanol e etanol

Exp.	Metanol					Etanol		
	Hidrotalcita não Hidrotalcita calcinada			Hidrotalcita não Hidrotalcita calcinada			inada	
	calcinada	a 200°C	a 400°C	a 600°C	calcinada	a 200°C	a 400°C	a 600°C
1	38,35	71,3	91	81,22	30,72	74,92	91,02	78,2
2	37,71	64,3	85,16	74,15	15,58	73,89	88,45	76,1
3	25,15	50,91	70,81	60,93	7,01	48,62	75,48	50,2
4	21,32	42,86	62,44	53,12	1,49	41,87	50,65	44,10
5	33,74	57,52	81,47	71,25	7,71	73,86	80,16	75,1
6	23,56	45,05	65,96	56,55	6,99	46,17	62,86	47,0
7	21,02	37,75	57,73	48,56	1,11	40,2	50,38	40,3
8	16,54	32,23	49,16	40,72	0,72	30,21	47,07	33,24
9	27,35	51,97	72,03	61,51	7,54	62,61	70,33	65,4
10	28,25	51,67	71,92	61,29	7,08	63,35	70,39	64,6
11	28,88	51,58	72	61,54	7,29	62,49	70,68	66,0

Pode ser verificado na Tabela 6.10 a baixa conversão das reações que utilizam catalisador não calcinado. A calcinação da hidrotalcita ativou os sítios do catalisador possibilitando que em todos os casos a conversão fosse superior. O melhor resultado do teste catalítico foi obtido com a hidrotalcita calcinada a 400°C, e utilizando como condições operacionais: temperatura de reação de 200°C, relação álcool: óleo de 15:1 e 10% de catalisador. Neste experimento foi obtido 95% de conversão dos triglicerídeos e uma glicerina com maior grau de pureza do que no processo homogêneo convencional.

Para correlacionar o rendimento da reação com as variáveis estudadas foi realizada uma regressão linear, utilizando o software Statistica versão 7.0, foram determinadas quais parâmetros são significativos estatisticamente, devido aos baixos valores de *p-level*. O modelo de regressão proposto foi o seguinte:

$$Xa = a + b*R + c*C + d*T + e*RC + f*RT + g*CT + h*RCT$$

Neste modelo *a, b, c, d, e, f, g* e *h* são parâmetros a serem estimados. Os parâmetros significativos obtidos da regressão linear para cada catalisador são mostrados na Tabela 6.11.

Tabela 6.11. Parâmetros dos modelos com significância estatística para as reações com metanol e etanol

Catalisador	а	b	С	d	e	f	g	h	R^2
Para reações co	m metanol								
Hidrotalcita não calcinada	27,44 ± 0,23	$6,91 \pm 0,54$	$12,33 \pm 0,54$	$4,78 \pm 0,54$	$2,46 \pm 0,54$	-2,54 ± 0,54	-	-	99,31
Ht a 200°C	50,65 ± 0,06	14,20 ± 0,14	$18,60 \pm 0,14$	$8,26 \pm 0,14$	$2,31 \pm 0,14$	-0,73 ± 0,14	$1,47 \pm 0,14$	-2,00 ± 0,14	99,60
Ht a 400°C	$70,88 \pm 0,017$	13,77 ± 0,04	$20,86 \pm 0,04$	9,57 ± 0,04	$0,59 \pm 0,04$	$-2,46 \pm 0,04$	$1,10 \pm 0,04$	-2,36 ± 0,04	99,66
Ht a 600°C	60,98 ± 0,041	13,08 ± 0,096	19,96 ± 0,096	$9,35 \pm 0,096$	0,70 ± 0,096	-1,91 ± 0,096	$1,53 \pm 0,096$	-1,90 ± 0,096	99,77
Para reações co	m etanol								
Hidrotalcita não calcinada	8.48 ± 0,069	9,56 ± 0,16	12,67 ± 0,16	5,44 ± 0,16	6,23 ± 0,16	4,88 ± 0,16	2,46 ± 0,16	$2,32 \pm 0,16$	99,19
Ht a 200°C	56,19 ± 0,14	12,21 ± 0,33	$26,98 \pm 0,33$	11,36 ± 0,33	$2,17 \pm 0,33$	$-7,47 \pm 0,33$	$2,99 \pm 0,33$	$-8,85 \pm 0,33$	95,46
Ht a 400°C	$68,86 \pm 0,05$	16,28 ± 0,13	$24,73 \pm 0,13$	12,00 ± 0,13	$1,94 \pm 0,13$	1,69 ± 0,13	-2,06 ± 0,13	-9,06 ± 0,13	99,52
Ht a 600°C	$58,20 \pm 0,041$	13,24 ± 0,096	27,14 ± 0,096	10,84 ± 0,096	$2,86 \pm 0,096$	-6,74 ± 0,096	$4,26 \pm 0,096$	-6,26 ± 0,096	95,54

Os resultados indicam que os três efeitos principais (R, C, T) são importantes, e que a variável C (concentração de catalisador) é a de maior influência no rendimento da reação seguida pela variável razão molar álcool/óleo.

Nos modelos obtidos, todas as interações de segunda e terceira ordem possuem significância estatística, não sendo assim para a reação com metanol que utiliza catalisador de hidrotalcita não calcinada. Neste modelo as interações CT e RCT não influenciam na variável de resposta. Os desvios-padrão dos parâmetros foram bem baixos, tinham uma ou duas casas decimais a menos que o valor dos coeficientes nos modelos obtidos e em todos os modelos os valores ajustados de R² foram maiores que 95 %.

Na tabela 6.12 são apresentados os modelos para cada catalisador.

Tabela 6.12. Modelos com os parâmetros de significância estatística

Metanol		R^2
Ht não calcinada	$Xa = 27,44 + 6,91R + 12,33C + 4,78T + 2,46RC - 2,54RT \pm 2,93$	99,31
Ht a 200°C	$Xa = 50,65 + 14,20R + 18,60C + 8,26T + 2,31RC - 0,73RT + 1,47CT - 2,0RCT \pm 1,04$	99,60
Ht a 400°C	$Xa = 70.88 + 13.77R + 20.86C + 9.57T + 0.59RC - 2.46RT + 1.10CT - 2.36 RCT \pm 0.29$	99,66
Ht a 600°C	$Xa = 60.98 + 13.08R + 19.96C + 9.35T + 0.70RC - 1.91RT + 1.53CT - 1.90RCT \pm 0.71$	99,77
<u>Etanol</u>		
Ht não calcinada	Xa =8,48 + 9,56R + 12,67C +5,44T + 6,23RC +4,88RT+2,46CT +2,32RCT ± 1,19	99,19
Ht a 200°C	Xa = 56,19 + 12,21R + 26,98C +11,36T + 2,17RC -7,47RT +2,99CT -8,85 RCT ± 2,45	95,46
Ht a 400°C	Xa =68,86 + 16,28R + 24,73C +12,00T +1,94RC+ 1,69RT-2,06CT -9,06 RCT ±0,96	99,52
Ht a 600°C	$Xa = 58,20 + 13,24R + 27,14C + 10,84T + 2,86RC - 6,74RT + 4,26CT - 6,26RCT \pm 0,71$	95,54

Ht: Hidrotalcita

Com o objetivo de verificar os modelos foi feita uma análise comparativa entre os valores previstos pelos modelos e os valores obtidos experimentalmente (Gráficos 6.7a-d e 6.8a-d), a qual indica que os pontos ficam bem próximos da reta, demonstrando uma boa aproximação do modelo.

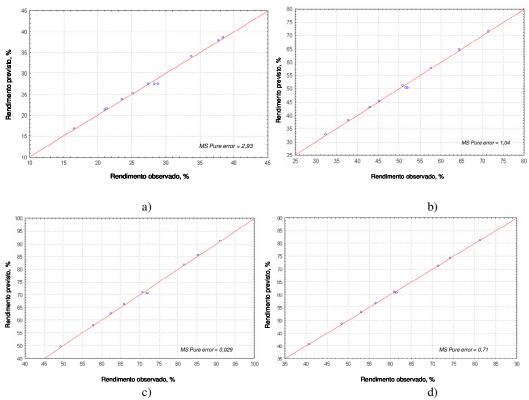


Gráfico 6.7. Comparação entre os rendimentos previstos e observados nos modelos das reações com metanol a) Ht não calcinada b) Ht calcinada 200 c) Ht calcinada 400 d) Ht calcinada 600.

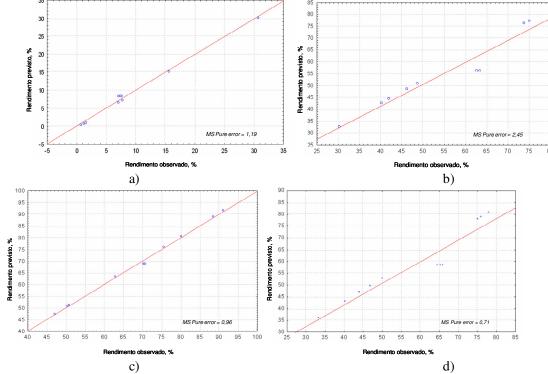


Gráfico 6.8. Comparação entre os rendimentos previstos e observados nos modelos das reações com etanol a) Ht não calcinada b) Ht calcinada 200 c) Ht calcinada 400 d) Ht calcinada 600

Mediante a análise dos resíduos, mostrados nos Gráficos 6.9_{a-b}, se verifica a suposição de que os erros são distribuídos de forma aproximadamente normal e com variância constante.

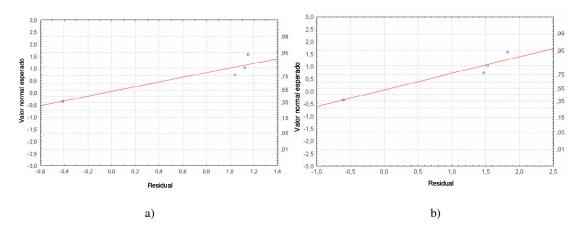


Gráfico 6.9. Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para os modelos das reações catalisadas por hidrotalcita calcinada a 400°C a) Metanol b) Etanol.

As superfícies de resposta do planejamento de experimentos com a reação catalisada por hidrotalcita calcinada a 400°C são mostradas nos Gráficos 6.10 e 6.11, onde se observam os efeitos de cada variável sobre a conversão. Resultados similares foram obtidos com os outros catalisadores.

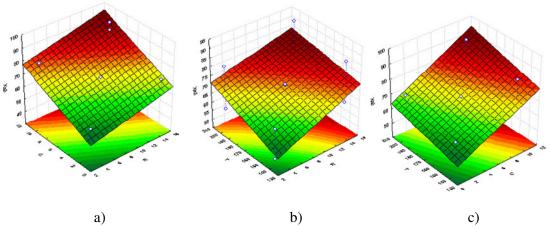


Gráfico 6.10. Superfície de resposta da transesterificação do óleo de pinhão manso e metanol, utilizando catalisador hidrotalcita calcinada a 400°C. a) Xa Vs C,R b) Xa Vs T,R c)Xa Vs T,C

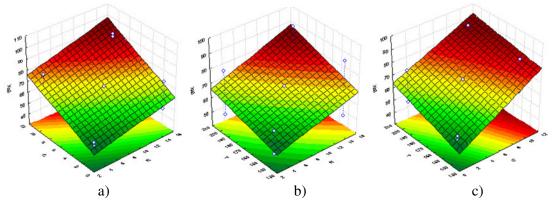


Gráfico 6.11. Superfície de resposta da transesterificação do óleo de pinhão manso com etanol, utilizando catalisador hidrotalcita calcinada a 400°C. a) Xa Vs C,R b) Xa Vs T,R c)Xa Vs T,C.

Através de uma análise destes dois últimos gráficos, pode-se inferir que as condições experimentais utilizadas influenciam de forma similar na transesterificação do óleo com metanol e etanol. As condições experimentais que maximizam a conversão da reação, que serão aplicadas no estudo cinético da transesterificação do óleo de pinhão manso são: razão álcool/óleo de 15, concentração de catalisador de 10 %, 200 °C de temperatura e 60 minutos de tempo de reação.

6.4.2.1 Estudo Cinético

O estudo cinético da reação de transesterificação de óleo de pinhão manso com metanol e etanol, utilizando catalisadores de hidrotalcitas, foi realizado mediante aplicação das condições operacionais que otimizaram a conversão no planejamento de experimentos: razão molar álcool/óleo de 15, 10% de catalisador, 200°C de temperatura da reação e 500 rpm de velocidade de agitação.

Todas as reações foram monitoradas mediante a determinação da conversão da reação, conforme definido na seção 4.1.3, os resultados estão dispostos nas Tabelas 6.13 e 6.14 e os Gráficos 6.12 e 6.13 mostram as curvas de avanço das reações.

Tabela 6.13. Resultados experimentais do estudo cinético com metanol

Catalisador	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	45 min	60 min
Ht não calcinada	11,25	20,35	22,48	24,19	25,18	28,43	31,83	32,43
Ht a 200°C	28,72	29,72	37,11	40,55	53,66	60,87	79,61	83,77
Ht a 400°C	29,56	30,54	38,94	44,35	61,51	75,44	86,94	94,73
Ht a 600°C	29,15	30,21	38,63	42,62	55,84	62,13	81,53	86,49

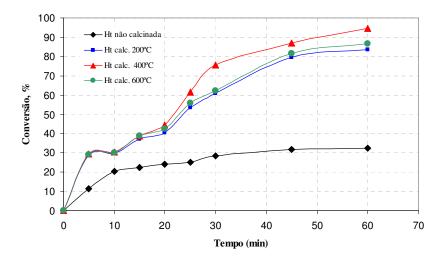


Gráfico 6.12. Curvas de avanço da reação de transesterificação de óleo de pinhão manso com metanol

Tabela 6.14. Resultados experimentais do estudo cinético com etanol

Catalisador	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	45 min	60 min
Ht não calcinada	10,44	17,34	20,61	23,72	24,97	26,35	28,67	29,84
Ht a 200°C	14,28	21,83	30,18	36,75	45,38	54,27	72,14	79,21
Ht a 400°C	26,35	31,91	40,24	44,81	56,76	67,37	86,83	94,25
Ht a 600°C	22,19	27,3	36,74	40,81	54,66	63,95	82,03	87,08

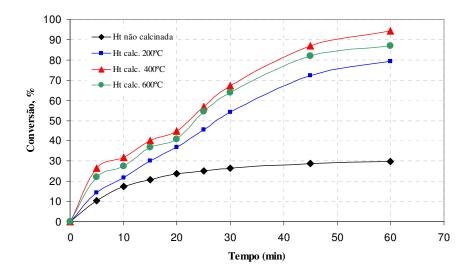


Gráfico 6.13. Curvas de avanço da reação de transesterificação de óleo de pinhão manso com etanol Como confirmam as tabelas e os gráficos anteriores, o comportamento da reação de transesterificação utilizando catalisadores de hirotalcitas com metanol e etanol foi semelhante. Em ambos os casos as reações com hidrotalcitas não calcinadas atingiram baixas conversões, de 32,43 e 29,84, respectivamente.

Na transesterificação do óleo com metanol, o uso de catalisadores calcinados propicia que seja atingido o rendimento da reação com hidrotalcita não calcinada aos 5 minutos de reação. Entre os 5 e 10 minutos a conversão praticamente não aumenta, efeito que não foi observado nas reações com etanol. A partir dos 10 minutos o rendimento das reações com catalisador calcinado aumenta progressivamente, até atingir rendimentos superiores a 80%, corroborandose que a temperatura de calcinação de 400°C é a ideal para otimizar o rendimento da reação.

A diferença do comportamento das reações sobre os catalisadores não calcinado e calcinados está relacionado a vários fatores: incremento da área superficial das hidrotalcitas calcinadas [187,188], incremento da porosidade [187,189] e presença dos ânions carbonato e água na interlamela [188].

Os resultados obtidos evidenciam que a temperatura de calcinação da hidrotalcita é um fator de grande influência nos rendimento da reação, o que está relacionado diretamente com a variação da basicidade catalítica.

A superfície das espécies metal-hidroxiladas, presente nas hidrotalcitas não calcinada e a calcinada a 200°C, se comporta como uma base de Brönsted. No entanto foi demonstrado por Tichit *et al.* (1997) e Shen *et al.* (1998) que os grupos OH da superfície são sítios básicos fracos nas hidrotalcitas [153,154].

Os sítios de força moderada estão relacionados ao oxigênio nos pares Mg²⁺ - O²⁻ e Al ³⁺- O ²⁻, estes sítios encontram-se nas estruturas das hidrotalcitas calcinadas a 400 e 600°C. Estudos têm confirmado que a ausência dos hidroxilados de Bronsted e a presença do par de elétrons livres de oxigênio nas hidrotalcitas calcinadas são os responsáveis pela maior atividade da hidrotalcita calcinada em diferentes reações [165].

Quando a transesterificação do óleo de pinhão é realizada com hidrotalcita calcinada a 600°C, o rendimento da reação cai. Este efeito se deve a que a essa temperatura o catalisador não possui a estrutura lamelar inicial. Os processos ocorridos no catalisador pelo tratamento térmico até a temperatura de 600°C (desidratação, desidroxilação das camadas e expulsão de ânions voláteis) provocam a quebra da estrutura lamelar e formação de óxidos mistos de magnésio e alumínio, constituindo espaços vazios que resultam numa alta capacidade de adsorção. Segundo López-Salinas et al., 1997 [190] a área superficial e volume de poros para algumas hidrotalcitas calcinadas (aproximadamente a 500°C), podem ser de 1,25 a seis vezes maior, por causa da formação de poros devido à expulsão de moléculas de água e CO₂, alterando assim, o tamanho e a forma do cristal. Contudo um aumento da capacidade de adsorção não significa o favorecimento da reação [178,191]. Cantrell et al (2005) demonstraram que estes óxidos mistos possuem baixa atividade e seletividade [178].

.

¹ Hidroxilados são os compostos que possuem formula ROH

• Determinação das constantes cinéticas

Para o desenvolvimento dos modelos cinéticos $t = f(X_A)$ que possibilitem a determinação do mecanismo de reação e da etapa controladora, a reação de transesterificação do óleo de pinhão manso com álcool foi descrita da seguinte forma:

$$A + B \Rightarrow R + S$$
.

onde A, B, R e S correspondem, respectivamente, ao óleo, ao álcool (metanol ou etanol), ao éster e ao glicerol.

Seis modelos cinéticos assumindo o mecanismo de reação e a etapa controladora foram obtidos a partir da Equação 6. 1 (seção 6.2.3), estes modelos foram:

- Modelo 1: Reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo, mecanismo: Eley Rideal, etapa controladora: reação química.
- Modelo 2: Reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo, mecanismo: Eley Rideal, etapa controladora: adsorção dos reagentes.
- Modelo 3: Reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo, mecanismo: Eley Rideal, etapa controladora: dessorção dos produtos.
- Modelo 4: Reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo, mecanismo: LHHW, etapa controladora: reação química.
- Modelo 5: Reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo, mecanismo: LHHW, etapa controladora: adsorção dos reagentes.
- Modelo 6: Reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo, mecanismo: LHHW, etapa controladora: dessorção dos produtos.

A seguir é detalhada a metodologia utilizada para definir cada modelo cinético:

Substituição na Equação 6.1 dos termos cinético, potencial e de adsorção, obtidos das Tabelas 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4 segundo as condições assumida em cada modelo.

Mediante as simplificações correspondentes, considerando que não existem produtos no início da reação, ou seja, que $C_{R0} = C_{S0} = 0$, e conhecendo que para um reator em batelada se cumpre que: $(-r_A) = Cao^*(dXa/dt)$, se obtém para cada modelo a equação de taxa de reação como

função da conversão. Estas equações resultaram semelhantes para todos os modelos, podendose escrever como:

$$(dXa/dt) = \frac{k_1 + k_2 X_A + k_3 X_A^2}{k_4 + k_5 X_A + k_6 X_A^2}$$
 ... Equação 6.2

Nesta equação, $\mathbf{k_1}$, $\mathbf{k_2}$, $\mathbf{k_3}$, $\mathbf{k_4}$, $\mathbf{k_5}$ e $\mathbf{k_6}$ são funções da constante de equilíbrio, das constantes de reação de cada componente e das concentrações iniciais de A e B (C_{Ao} e C_{Bo}). A equação 6.2 foi obtida matematicamente para todos os modelos assumidos, variando apenas as constantes $\mathbf{k_1}$ até $\mathbf{k_6}$, como se mostra na Tabela 6.15.

Tabela 6.15. Equações das constantes k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 e k_6 para cada modelo assumido.

1 abela 0.13.	Equações das constantes K_1 , K_2 , K_3 , K_4 ,	K ₅ e K ₆ para cada modero assumido.
Etapa controladora	Mecanismo de Eley Rideal	Mecanismo LHHW
Reação Química	Modelo 1: $k_1 = k K_B C_{Bo}$ $k_2 = -k K_B (C_{Ao} + C_{Bo})$	Modelo 4: $k_1 = k_B K_A K_B C_{Bo}$ $k_2 = -k K_A K_B (C_{Ao} + C_{Bo})$
	$k_5 = 2C_{Ao} (1+K_BC_{Bo}) (K_R+K_S-K_B)$	$\begin{aligned} k_3 &= k K_A K_B C_{Ao} (1-1/K) \\ k_4 &= (1+K_A C_{Ao} + K_B C_{Bo})^2 \\ k_5 &= 2C_{Ao} (1+K_A C_{Ao} + K_B C_{Bo}) (K_R + K_S - K_A - K_B) \\ k_6 &= C_{Ao}^2 (K_R + K_S + K_A + K_B)^2 \end{aligned}$
Adsorção de B	Modelo 2: $k_1 = k_B K C_{Bo}$ $k_2 = -k_B (C_{Ao} + C_{Bo})$ $k_3 = k_B C_{Ao} (K-1)$ $k_4 = K$ $k_5 = K(K_R C_{Ao} + K_S C_{Ao} - 1)$ $k_6 = C_{Ao}(K_B - KK_R - KK_S)$	$\begin{split} & \text{Modelo 5:} \\ & k_1 = k_B \ K \ C_{Bo} \\ & k_2 = - \ k_B \ K \ (C_{Ao} + C_{Bo}) \\ & k_3 = k_B \ C_{Ao} \ (K-1) \\ & k_4 = K \ C_{Ao} \ (1+K_A C_{Ao}) \\ & k_5 = K C_{Ao} \ (K_R C_{Ao} + K_S C_{Ao} - K \ -2K_A C_{Ao}) \\ & k_6 = C_{Ao}^{\ \ 2} \ (K_B + K K_A - K K_R \ - K K_S) \end{split}$
Dessorção de S	7 5 - BO	Modelo 6: $k_1 = k_S K C_{Bo}$ $k_2 = -k_S K (C_{Ao} + C_{Bo})$ $k_3 = k_S C_{Ao} (K-1)$ $k_4 = K K_S C_{Ao} C_{Bo}$ $k_5 = C_{Ao} (1 + K_A C_{Ao} + K_B C_{Bo} - K K_S (C_{Ao} + C_{Bo}))$ $k_6 = C_{Ao}^2 (K_R K K_S - K_A - K_B)$

^{*}Para reação com metanol C_{Ao} = 0,6354 e C_{Bo} = 9,5300 com etanol C_{Ao} = 0,5446 e C_{Bo} = 8,1706

Para determinar as constantes cinéticas, a Equação 6.2 foi rearranjada da seguinte forma:

$$dt = \frac{k_4 + k_5 X_A + k_6 X_A^2}{k_1 + k_2 X_A + k_3 X_A^2}$$
... Equação 6.3

Integrando-se analiticamente a Equação 6.3, utilizando-se o software Maple, foi encontrada a seguinte expressão:

$$t = \frac{2 \ k_6 \ k_1}{k_3} \times \frac{k_5 - k_6 \ k_2 \ / \ k_3}{2 \ k_3} * \log (k_1 + k_2 X_A + k_3 X_A^2) + \frac{2 k_6 k_1 / k_3 - k_2 k_5 / k_3 + k_2^2 k_6 / k_3^2}{\sqrt{4 k_1 k_3 - k_2^2}} * \arctan \left[\frac{k_2 + 2 k_3 X_A}{\sqrt{4 k_1 k_3 - k_2^2}} \right] \\Equação 6.4$$

Substituindo as expressões das constates k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 e k_6 (Tabela 6.15) na Equação 6.4 foram obtidas as seis equações cinéticas. Mediante estas equações cinéticas e os resultados experimentais de t vs X_A das Tabelas 6.13 e 6.14, utilizando o módulo de regressão não-linear do software Statistica 7.0, foram determinadas as constantes cinéticas de cada modelo. As constantes de velocidade k são apresentadas na Tabela 6.16.

È necessário ressaltar que para a análise de adequabilidade dos modelos avaliados foi considerado, primeiramente, o realismo físico dos parâmetros estimados pela regressão não-linear. Isto implica dizer que modelos nos quais foram obtidos valores negativos para os parâmetros k, k_B, k_R, K_A, K_B, K_C e K_D são descartados, a menos que o próprio modelo considerasse insignificante o parâmetro negativo. A ausência de dados publicados na literatura sobre investigações de cinética com sistemas semelhantes, levou à seleção de estimativas iniciais dos parâmetros (quando havia mais de um a ser estimado) no valor de 0,5 para todos. A partir desta designação, algorítmos de convergência disponíveis no software Statistica foram testados para um mesmo modelo, dos quais o Hooke-Jeeves e Quase-Newton foi o que melhor conseguiu minimizar os valores de Loss Function (LF), que é a diferença ao quadrado entre os valores do tempo de reação experimental e os calculados. Esta propriedade estatística possibilita o programa buscar valores para os parâmetros a serem estimados até encontrar os melhores valores para os mesmos, ou seja, os que apresentam menor mínimo quadrado (LF).

Tabela 6.16. Resultados do estudo cinético da transesterificação do óleo de pinhão manso com metanol.

Constante de velocidade k, mol/ gcat min

Et an a control a Journ	A	LH	HW	Eley F	Eley Rideal		
Etapa controladora	Amostra -	k	$R^{2}(\%)$	k	$R^{2}(\%)$		
Reação Química	Ht não cal.	0,1575	96,57	0,7416	96,57		
(k =k)	Ht a 200°C	1,4427	96,95	2,57	96,95		
	Ht a 400°C	4,4199	93,86	1,4736	93,86		
	Ht a 600°C	1,6386	96,88	2,4972	97,19		
Adsorção de álcool	Ht não cal.	0,1293	96,57	0,0178	96,57		
$(k = k_B)$	Ht a 200°C	0,3019	96,95	0,066	96,95		
	Ht a 400°C	0,7335	93,86	0,0142	93,86		
	Ht a 600°C	0,0981	96,88	0,0180	97,19		
Dessorção de Glicerol	Ht não cal.	1,3483	96,57	0,1293	96,57		
$(k = k_R)$	Ht a 200°C	3,5156	96,95	0,3019	96,95		
	Ht a 400°C	12,3026	93,86	0,7335	93,86		
	Ht a 600°C	0,0102	96,88	0,4764	97,19		

Tabela 6.17. Resultados do estudo cinético da transesterificação do óleo de pinhão manso com etanol. Constante de velocidade k, mol/ gcat min

	A		HW	Eley F	Rideal
Etapa controladora	Amostra -	k	$R^{2}(\%)$	k	$R^{2}(\%)$
D ~ O / '	TT. ~ 1	1 40.62	02.72	6.5050	02.72
Reação Química	Ht não cal.	1,4963	93,73	6,5258	93,73
(k =k)	Ht a 200°C	2,3517	97,24	5,5159	97,24
	Ht a 400°C	7,8666	97,95	1,4713	97,95
	Ht a 600°C	4,3072	97,07	2,0205	97,07
Adsorção de álcool	Ht não cal.	0,1251	93,73	0,0978	93,73
$(k = k_B)$	Ht a 200°C	0,1376	97,24	0,0642	97,24
	Ht a 400°C	0,0547	97,64	0,0859	97,948
	Ht a 600°C	0,3516	97,07	0,0564	97,07
Dessorção de Glicerol	Ht não cal.	1,0803	93,73	0,1251	93,73
$(k = k_R)$	Ht a 200°C	1,1429	97,24	3,8269	97,24
	Ht a 400°C	0,1016	97,64	0,0747	97,71
	Ht a 600°C	3,6122	97,07	0,3516	97,07

Mediante os gráficos 6.14_{a-b} e 6.15_{a-b} que mostram os resultados obtidos nas tabelas 6.16 e 6.17, pode-se relacionar os resultados cinéticos com os experimentais.

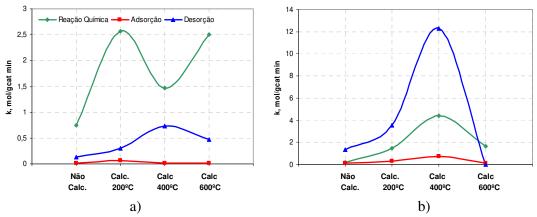


Gráfico 6.14. Constantes cinéticas k de cada etapa a) Mecanismo Eley Rideal b) Mecanismo LHHW com metanol

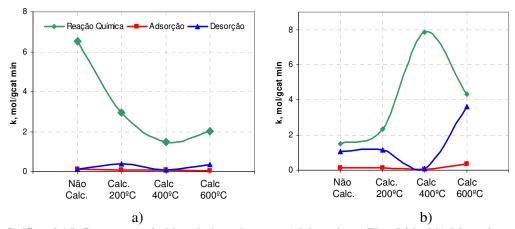


Gráfico 6.15. Constantes cinéticas k de cada etapa a) Mecanismo Eley Rideal b) Mecanismo LHHW com etanol

Um aumento da constante cinética k indica maior velocidade de reação e consequentemente maior conversão no tempo de reação de 1 hora. Ao correlacionar os valores das constantes cinéticas (Gráficos 6.15 e 6.16) com a conversão final (Gráficos 6.13 e 6.14), pode-se afirmar que a suposição de que ocorre o mecanismo de LHHW e controla a etapa de reação química tem uma tendência análoga com os resultados experimentais obtidos. Com o aumento da temperatura de calcinação até 400°C as constantes cinéticas aumentam e o rendimento também, decrescendo ambos os valores ao se utilizar hidrotalcita calcinada a 600°C. Este comportamento se cumpre para as reações de transesterificação de óleo de pinhão manso tanto com metanol como com etanol. Esta correlação se mostra nos gráficos 6.16 e 6.17.

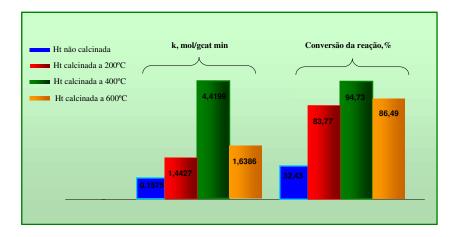


Gráfico 6.16. Correlação entre as constantes cinéticas k e a conversão da reação de transesterificação do óleo com metanol.

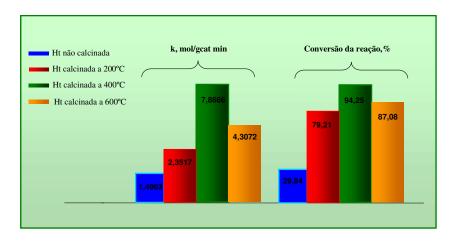


Gráfico 6.17. Correlação entre as constantes cinéticas k e a conversão da reação de transesterificação do óleo com etanol.

6.4.2.2 Reutilização dos catalisadores

Uma das grandes vantagens do emprego de catalisadores heterogêneos é a possibilidade de sua reutilização. Para verificar o número de reações que poderiam ser realizadas re-aproveitando o catalisador, foram conduzidas reações com base nos experimentos de maior conversão, estas condições são apresentadas na Tabela 6.18.

O catalisador usado foi solubilizado em água destilada a 65°C, com o objetivo de recuperar a estrutura lamelar inicial da hidrotalcita, posteriormente o catalisador foi separado por filtração. O sólido resultante foi levado à estufa a 120°C por 1 hora para secagem, e finalmente calcinado a 400°C durante 8 horas. O catalisador recuperado foi mantido em dessecador até ser

reutilizado em uma nova reação. A Figura 6.8 apresenta o fluxograma das etapas de recuperação do catalisador.

Tabela 6.18. Condições reacionais de reutilização dos catalisadores

Variáveis reacionais	Condições operacionais
Temperatura de calcinação do catalisador	400°C / 8 horas
Razão molar metanol/óleo	15
Concentração de catalisador, %	10
Temperatura de reação, °C	200
Tempo de reação, min	60
Velocidade de agitação, rpm	500

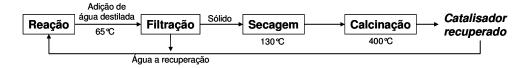


Figura 6.8. Fluxograma de recuperação do catalisador.

Após a recuperação, o catalisador apresentou aspecto visual semelhante ao material original.

O rendimento da transesterificação decresceu gradualmente com a reutilização do catalisador,

mas é possível obter excelentes resultados depois de dois re-usos (Tabela 6.19 e Gráfico 6.18).

Tabela 6.19. Resultados da reutilização dos catalisadores

	140014 01171 1	tosurtuos au	reminibugue e	oo tataanoaa		
	0 min	10 min	20 min	30 min	45 min	60 min
Experimento Inicial	0,0	30,54	44,35	75,44	86,94	94,73
Reutilização 1	0,0	27,10	38,09	62,45	77,16	84,67
Reutilização 2	0,0	24,89	35,61	58,37	65,82	78,34
Reutilização 3	0,0	22,23	31,43	46,72	52,94	55,12
Reutilização 4	0.0	19,73	25,81	29,36	30,15	31,20

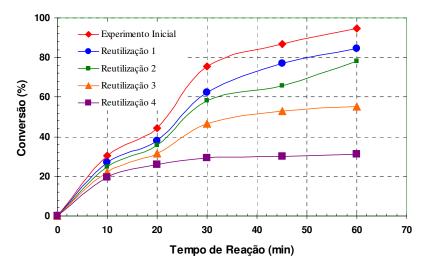


Gráfico 6.18. Reutilização do catalisador de hidrotalcita calcinada a 400°C na transesterificação do óleo de pinhão manso com metanol

6.5 Estudo quântico da transesterificação básica heterogênea dos óleos vegetais

O estudo quântico da transesterificação dos óleos de pinhão manso foi realizado a partir da avaliação de cada etapa do mecanismo de reação e da cinética. Os mecanismos estudados foram os propostos pela literatura para a catálise heterogênea:

- ✓ Mecanismo de LHHW
- ✓ Mecanismo de Eley Rideal

As reações selecionadas para estudar o mecanismo de reação e a etapa controladora foram as reações catalisadas com hidrotalcita calcinada a 200°C e 400°C. A seguir será explicada a metodologia utilizada para as análises das etapas de adsorção, reação química e dessorção e os resultados obtidos.

6.5.1 Metodologia

Todas as superfícies e moléculas simuladas neste estudo quântico foram calcinadas utilizando o programa Gaussian'03 [124].

Considerando que os métodos *ab initio* são os mais recomendados nos sistemas catalíticos heterogêneos foi selecionado o método quântico B3LYP/LANL2DZ para realizar toda a análise quântica das etapas do mecanismo de reação.

6.5.1.1 Seleção dos clusters das superfícies catalíticas e dos reagentes modelos.

A seleção da forma e o tamanho do cluster é um passo importante para o estudo do sistema heterogêneo avaliado. A superfície catalítica da hidrotalcita é tratada como um aglomerado de átomos (cluster) em forma de estrutura lamelar, com as moléculas e ânions correspondentes nas interlamelas. Esta estrutura permite simular as etapas de adsorção, reação química e dessorção que ocorrem na superfície.

Como foi analisado na seção 6.4.1.2 a hidrotalcita utilizada nos experimentos possui relação x=Al/(Al+Mg) de 0,33, com fórmula química de Mg₄Al₂ (OH)₁₂ CO₃ + y H₂O.

Várias pesquisas têm sido feitas para definir alguns modelos de cluster das superfícies catalíticas de hidrotalcita: tanto da estrutura lamelar como da região interlamelar.

Pu e Zhang (2005) [¹⁹²] definiram, mediante um estudo teórico, a microestrutura lamelar das hidrotalcitas de relação Mg/Al igual a 2. Utilizando métodos semi-empíricos foram estabelecidos e otimizados uma série de clusters modelos, definindo uma morfologia hexagonal estável. Estes resultados foram corroborados por Yang et al. (2007) [¹⁹³] que estudaram a influência da relação Mg/Al sobre a estabilidade de uma mono-lamela de hidrotalcita utilizando um método ab initio de maior precisão: DFT.

A região interlamelar foi estudada por Allmann (1970), demonstrando que as propriedades físicas e estruturais das moléculas de água e os ânions, como o carbonato, localizados na região interlamelar evidenciam a natureza desordenada dessa região [194]. Recentemente Costantino et al. (2008) [195] definiram a localização dos ânions carbonato e a água na interlamela, mediante técnicas de difração de Raios X (*X-ray powder diffraction*, XRPD), calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC), microscopia electrônica de varrimento (*Scanning electron microscope*, SEM), FTIR e TGA. Observa-se na Figura 6.9 a localização e distribuição dos ânions carbonatos.

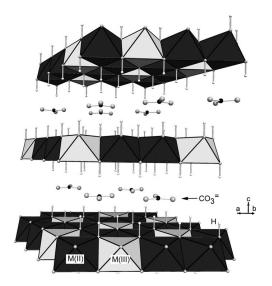
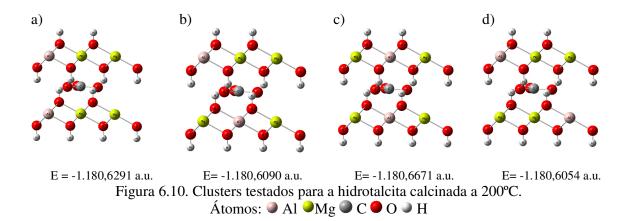


Figura 6.9. Localização dos ânions carbonatos proposta por Costantino et al. (2008) [195]

Baseados nestes estudos foram definidos as distâncias, ângulos de ligação e ângulos diedros da estrutura lamelar e da região interlamelar, permitindo a modelagem da hidrotalcita utilizada neste estudo.

Analisando que a estrutura lamelar está formada por hidróxidos mistos de alumínio e magnésio e que o CO₃²⁻ e a água encontram-se localizados na região interlamelar do catalisador, foram avaliados um cluster para a hidrotalcita calcinada a 200°C de fórmula Mg₄Al₂(OH)₁₂CO₃ e outro cluster para hidrotalcita calcinada a 400°C de fórmula Mg₄Al₂O₆(OH)₂. Estas fórmulas foram definidas segundo o esquema de decomposição da hidrotalcita mostrado na Figura 6.6. Considerando que os íons Al³⁺ na camada lamelar permanecem distantes uns dos outros, devido à repulsão de cargas positivas [¹⁹⁶], primeiramente foi avaliada a localização das espécies de alumínio no cluster. Esta análise foi realizada variando a posição destas espécies no catalisador calcinado a 200°C e calculando as energias de cada modelo. Os resultados são apresentados na Figura 6.10_{a-d}.



Uma comparação entre as energias mostradas nas Figuras 6.10_{a-d}, comprovou que o cluster com os átomos de alumínio localizados no centro da estrutura (cluster c) resultou o de menor energia com -1.180,6671 a.u. (-740.880,42 kcal/mol), podendo-se definir como a mais estável das superfícies avaliadas. Este cluster foi selecionado para realizar a modelagem molecular da reação de transesterificação. A geometria de energia mínima é definida na Figura 6.11. Os valores de energias calculados são da ordem dos determinados por Yang et al. (2007) para compostos do tipo hidrotalcita Mg/Al [¹⁹³].

Distâncias de lig	ação (Å)	Ângulos de Ligação e D	Diedros (°)			
Mg ₁ - Al ₂	3,14	Mg ₁ - Al ₂ - Mg ₁₃	120,0			
Al ₂ - Mg ₁₃	3,14	Mg_3 - Al_4 - Mg_{22}	120,0			
Mg $_3$ - Al $_4$	3,14	O_7 - Mg_1 - O_{16}	80,5			
Al ₄ - Mg ₂₂	3,14	O_7 - Mg_1 - O_{27}	80,5			
$Mg_1 - O_7$	2,06	O_7 - Mg_1 - O_{16} - Al_2	0,0			
Mg_1 - O_{16}	2,06	H_8 - O_7 - Mg_1	118,2			
$Mg_1 - O_{27}$	2,06	H ₁₇ - O ₁₆ - Mg ₁	118,2			
H_8 - O $_7$	0,98	H ₂₈ - O ₂₇ - Mg ₁	118,2			
Mg_3 - O_5	2,06	O_5 - Mg_3 - O_{25}	80,5			
Mg_{3} - O_{25}	2,06	O ₅ - Mg ₃ - O ₂₉	80,5			
$Mg_3 - O_{29}$	2,06	O ₅ - Mg ₃ - O ₂₅ - Al ₄	0,0			
H ₆ - O ₅	0,98	$H_6 - O_5 - Mg_3$	118,2			
H ₂₆ - O ₂₅	0,98	H ₂₆ - O ₂₅ - Mg ₃	118,2			
H_{30} - O_{29}	0,98	H ₃₀ - O ₂₉ - Mg ₃	118,2			
Mg_{13} - O_9	2,06	O_9 - Mg_{13} - O_{11}	80,50			
Mg_{13} - O_{11}	2,06	O ₁₁ - Mg ₁₃ - O ₁₄	180,0		8	12
Mg_{13} - O_{14}	2,06	O_9 - Mg_{13} - O_{11} - Al_2	0,0		I	Ţ
H ₁₀ - O ₉	0,98	H_{10} - O_9 - Mg_{13}	118,2	U	7	11
H ₁₂ - O ₁₁	0,98	H_{12} - O_{11} - Mg_{13}	118,2	_		
H ₁₅ - O ₁₄	0,98	H_{15} - O_{14} - Mg_{13}	118,2			11
${ m Mg}_{22}$ - ${ m O}_{18}$	2,06	O_{18} - Mg_{22} - O_{20}	80,50	27	16	9
Mg_{22} - O_{20}	2,06	O_{20} - Mg_{22} - O_{23}	180,0	<u> </u>		T.
Mg_{22} - O_{23}	2,06	${ m O}_{18}$ - ${ m Mg}_{22}$ - ${ m O}_{20}$ - ${ m Al}$ $_4$	0,0	28	17	10
H_{19} - O_{18}	0,98	H_{19} - O_18 - Mg_{22}	118,2	4	5 32	21
H_{21} - O_{20}	0,98	H ₂₁ - O ₂₀ - Mg ₂₂	118,2		I	I
H_{24} - O_{23}	0,98	H ₂₄ - O ₂₃ - Mg ₂₂	118,2	•	,	20
C_{31} - A_{12}	2,38	Al ₂ - C ₃₁ - Al ₄	160.0			-
C ₃₁ - A ₁₄	2,38			3		
H_{32} - C_{31}	1,45			29	25	18
H_{33} - C_{31}	1,45			7		19
H ₃₄ - C ₃₁	1,45			30	26	-

Figura 6.11. Parâmetros geométricos do cluster da hidrotalcita calcinada a 200°C

Com a finalidade de comparar, a nível molecular, a influência do tratamento térmico realizado no catalisador, também foi estudada a hidrotalcita calcinada a 400°C, a qual resultou no catalisador de melhor desempenho no estudo experimental da transesterificação de óleo de pinhão manso. Esta temperatura de calcinação provoca a quebra da estrutura lamelar. A estrutura de energia mínima do cluster formulado mostra-se na Figura 6.12.

Distancias de ligação (Å)		Ângulos e Diedros (°)			
Mg ₁ - Al ₂	3,14	Mg ₁ - Al ₂ - Mg ₉	120,0		
Al $_2$ - Mg $_9$	3,14	Mg $_3$ - Al $_4$ - Mg $_{15}$	120,0		
Mg $_3$ - Al $_4$	3,14	O_6 - Mg_1 - O_{11}	80,5		
Al ₄ - Mg ₁₅	3,14	H_7 - O_6 - Mg_1	118,2		
Mg_1 - O_6	2,06	O_5 - Mg_3 - O_{16}	80,5		
$Mg_1 - O_{11}$	2,06	O_8 - Mg_9 - O_{10}	180		
H_7 - O $_6$	0,98	O_{12} - Mg_{15} - O_{13}	80,5		
Mg_3 - O_5	2,06	H_{14} - O_{13} - Mg_{15}	118,2		
$Mg_3 - O_{16}$	2,06	O_6 - Mg_1 - O_{11} - Al_2	0,0		
Mg_9 - O_8	2,06	O_5 - Mg_3 - O_{16} - Al_4	39,3		
$Mg_9 - O_{10}$	2,06	O_8 - Mg_9 - O_{10} - Al_2	-49,06		
Mg_{15} - O_{12}	2,06	O_{12} - Mg_{15} - O_{13} - Al_4	0,0		
Mg_{15} - O_{13}	2,06				
H ₁₄ - O ₁₃	0,98				

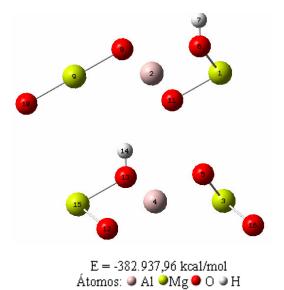


Figura 6.12. Energia e parâmetros geométricos do cluster da hidrotalcita calcinada a 400°C

Os reagentes da transesterificação de óleo vegetal são os triglicerídeos e o álcool. Os álcoois utilizados na reação são o metanol e o etanol, cujas estruturas foram caracterizadas no Capítulo 5. Igual à análise quântica realizada da transesterificação homogênea, neste capítulo será utilizada uma estrutura modelo para o estudo do comportamento do triglicerídeo, esta estrutura deve ser o menor possível considerando o tamanho e complexidade do sistema heterogêneo avaliado, a presença de átomos diferentes ao C, H e O, o nível de cálculo empregado e o método quântico a utilizar. Supondo que o comprimento da cadeia alifática saturada do radical graxo não exerce grande influência na reação química, foi selecionado como molécula modelo uma estrutura simples, o monoglicerídeo metílico.

Definidos os cluster das superfícies catalíticas e as moléculas reagentes modelos, a seguir será feito uma análise quântica das etapas de adsorção, reação e dessorção da transesterificação heterogênea em estudo.

6.5.1.2 Adsorção de reagentes

Conforme mostrado nas Figuras 6.4 e 6.5 a etapa de adsorção dos reagentes vai depender do mecanismo de reação que ocorre, podendo-se adsorver um ou os dois reagentes envolvidos na reação.

Inicialmente a adsorção dos reagentes foi analisada em duas posições distintas, a primeira sobre a espécie Mg²⁺ e a segunda sobre a espécie Al³⁺, posteriormente foi selecionada a posição provável para cada adsorção.

As energias de adsorção dos álcoois foram calculadas através da Equação 6.5

$$E_{ADS} = E_{Alcool/Cluster} - (E_{Alcool} + E_{cluster})$$
 Equação 6.5

Onde o termo E_{ADS} representa a energia de adsorção, E _{Álcool /Cluster} é a energia do conjunto álcool adsorvido no cluster de hidrotalcita calcinada; E _{Álcool} e E _{cluster} são as energias do álcool e do cluster individualmente. Para a co-adsorção do monoglicerídeo metílico, que ocorre somente no mecanismo de LHHW, a equação da energia de adsorção pode-se exprimir segundo a Equação 6.6.

$$E_{ADS} = E_{MG/Alcool/Cluster} - (E_{MG} + E_{Alcool/cluster})$$
 ... Equação 6.6

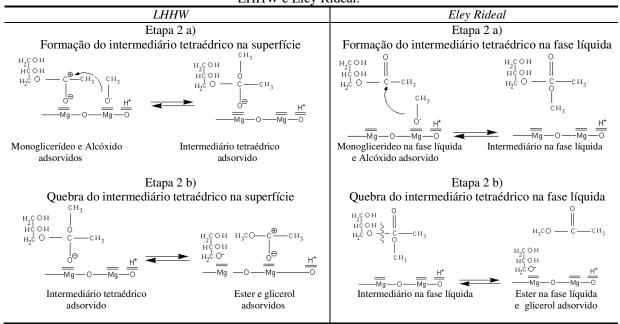
O termo E _{MG / Álcool/Cluster} representa a energia da molécula de monoglicerídeo metílico adsorvido no conjunto álcool/cluster. E _{MG} é a energia da molécula de monoglicerídeo metílico. As energias dos reagentes na etapa de adsorção foram calculadas mediante o modelo B3LYP/LANL2DZ utilizando o programa Gaussian'03.

6.5.1.3 Reação Química

Esta etapa nos sistemas heterogêneos possui um mecanismo de reação similar com a reação química homogênea: Primeiramente forma-se o ânion alcóxido, que ataca nucleofilicamente o monoglicerídeo, formando o intermediário tetraédrico, que finalmente se quebra para formar o

éster e o glicerol. A diferença é que as espécies envolvidas, geralmente estão adsorvidas na superfície catalítica, podendo ocorrer a reação na superfície ou na fase líquida. Na Tabela 6.20 se mostra o mecanismo de reação analisado, com as moléculas reagentes modelos segundo LHHW e Eley Rideal.

Tabela 6.20. Transesterificação do monoglicerídeo com metanol segundo os mecanismos de reação de LHHW e Eley Rideal.



As energias das espécies envolvidas e dos Orbitais de Fronteira foram calculadas com o modelo B3LYP/LANL2DZ. Mediante o programa Gaussview'03 se visualiza a superfície dos Orbitais Moleculares de Fronteira, permitindo realizar movimentos tridimensionais das estruturas, possibilitando a observação de uma estrutura microscópica através de um modelo macroscópico.

6.5.1.4 Dessorção dos produtos

A etapa de dessorção foi analisada mediante o cálculo das energias de dessorção, segundo o mecanismo de reação.

As energias de dessorção dos produtos foram calculadas através das seguintes equações:

 $E_{DES 1} = (E_{ester} + E_{glicerol/cluster}) - E_{ester} = glicerol/Cluster}$ equação 6.7

 $E_{DES 2} = (E_{Glicerol} + E_{cluster}) - E_{glicerol /Cluster}$ equação 6.8

Onde o termo $E_{DES\ 1}$ representa a energia de dessorção do éster, que ocorre somente no mecanismo de LHHW, e o termo $E_{DES\ 2}$ representa a energia de dessorção do glicerol.

Os outros termos são:

E éster e glicerol /Cluster - Energia do conjunto éster e glicerol adsorvidos no cluster de hidrotalcita

E éster - Energia do éster dessorvido

E glicerol/cluster - Energia do glicerol adsorvido

E Glicerol - Energia do glicerol dessorvido

E cluster – Energia do cluster de hidrotalcita

As energias dos produtos na etapa de dessorção foram calculadas mediante o modelo B3LYP/LANL2DZ utilizando o programa Gaussian'03.

6.5.2 Resultados e Discussão

6.5.2.1 Adsorção dos reagentes

Na tabela 6.21 mostram-se os resultados das energias das moléculas adsorvidas em duas posições distintas, a primeira sobre a espécie Mg²⁺ e a segunda sobre a espécie Al³⁺.

Tabela 6.21. Energia das moléculas adsorvidas nas superfícies estudadas (a.u.)

	R' ——Mg ——O——	P' O' <u>H</u> + ——A1 —0——	$\begin{array}{c} H_2 C \bigcirc H \\ H C \bigcirc H \\ H_2 C \bigcirc \longrightarrow C \longrightarrow C H_3 \\ \longrightarrow Mg \longrightarrow O \longrightarrow \end{array}$	$H_{2}^{C} \circ H$ $H_{2}^{C} \circ H$ $H_{2}^{C} \circ H$ $H_{3}^{C} \circ H$ $H_{4}^{C} \circ H$ $H_{5}^{C} \circ $
	Álcool adsorvido na espécie Mg ²⁺	Álcool adsorvido na espécie Al ³⁺	Monoglicerídeo adsorvido na espécie Mg ²⁺	Monoglicerídeo adsorvido na espécie Al ³⁺
Ht calc. a 200°C Reação com metanol Reação com etanol	-1.296,4347 -1.335,6430	-1.296,2169 -1.335,5164	-1.678,1356	-1.678,0185
Ht calc. a 400°C Reação com metanol Reação com etanol	-726,1687 -765,3913	-726,0862 -765,3325	-1.107,7829	-1.107,7563

Nota-se na Tabela 6.21 que em todas as reações, as moléculas adsorvidas na superfície sobre as espécies de Mg²⁺ possuem menor energia. A diferença entre as energias, embora pequena, leva a considerar que a adsorção sobre o Mg²⁺ seja mais estável. Este resultado foi observado experimentalmente por Quagliano e Vallarino (1973) que mediante medições das eletronegatividades dos óxidos e hidróxidos de magnésio [¹⁹⁷].

Considerando estes resultados, a adsorção sobre a superfície de hidrotalcita ocorre com maior probabilidade sobre a espécie Mg²⁺. A seguir serão calculadas as energias de adsorção das moléculas envolvidas.

Tabela 6.22. Energia de adsorção sobre catalisador calcinado a 200°C

	Reação com metanol		Reação com etanol	
	Energia	Energia	Energia	Energia
	(a.u.)	(kcal/mol)	(a.u.)	(kcal/mol)
Etapa 1a) Adsorção do álcool				
E Álcool	-115,7084	-72.602,39	-155,0217	-97.269,92
E cluster	-1.180,6612	-740.817,68	-1.180,6612	-740.817,68
E Álcool/Cluster	-1.296,4347	-813.396,48	-1335,7158	-838.062,56
E_{ADS}	- 0,0387	-24,28	-0,0329	-20,64
Etapa 1b) Co-adsorção do glicerídeo				
E_{MG}	-497,3859	-312.089,76	-497,3859	-312.089,76
E MG / Álcool/Cluster	-1.793,8056	-1.125.541,26	-1.833,1156	-1.150.206,71
E_{ADS}	-0,0877	-55,03	-0,0867	-54,40

1 a.u. = 627,46 kcal/mol

Tabela 6.23. Energia de adsorção sobre catalisador calcinado a 400°C

	Reação com metanol		Reação com etanol	
	Energia	Energia	Energia	Energia
	(a.u.)	(kcal/mol)	(a.u.)	(kcal/mol)
Etapa 1a) Adsorção do álcool				
E Álcool	-115,7084	-72.602,39	-155,0217	-97.269,92
E cluster	-610,2987	-382.938,02	-610,2987	-382.938,02
E Álcool/Cluster	-726,1687	-455.641,81	-765,3913	-480.252,43
$\mathrm{E}_{\mathrm{ADS}}$	-0,1616	-101,40	-0,0709	-44,49
Etapa 1b) Co-adsorção do glicerídeo				
E_{MG}	-497,3859	-312.089,76	-497,3859	-312.089,76
E MG / Álcool/Cluster	-1.223,6804	-767.810,50	-1.262,9020	792.420,5
E_{ADS}	-0,1258	-78,93	-0,1248	-78,31

1 a.u. = 627,46 kcal/mol

Observam-se nas tabelas 6.22 e 6.23 que todos os processos de adsorção são exotérmicos, ocorrendo uma diminuição na energia quando ambos reagentes são adsorvidos, tanto para a reação com metanol como com etanol.

As reações catalisadas por hidrotalcita calcinada a 200°C possuem maior energia de adsorção que as reações com hidrotalcita calcinada a 400°C. Este resultado é lógico, considerando que a espécie de Mg²⁺ da hidrotalcita calcinada a 200°C, sobre a qual são adsorvidos os reagentes, encontra-se totalmente saturada, rodeada dos grupos hidroxilados, além do CO₃²⁺ na região interlamelar. Esta saturação converte a superfície numa estrutura que aceita menos elétrons.

Este resultado foi corroborado com os cálculos das áreas superficiais dos catalisadores do tipo hidrotalcita calcinados determinados em diferentes estudos [198], demonstrando-se que com o aumento da temperatura de calcinação aumenta a capacidade de adsorção dos compostos sólidos tipo hidrotalcitas. Este efeito pode ser atribuído ao aumento da área superficial de valores de 198 até 287 m²/g [198]. Este efeito é mais acentuado na adsorção do álcool que na co-adsorção do glicerídeo.

Em ambas as superfícies catalíticas as energias de adsorção dos reagentes nas reações com metanol são menores que nas reações com etanol, demonstrando que a adsorção ocorre mais rapidamente. Uma análise das cargas e as distâncias de adsorção dos álcoois sobre cada superfície (Figura 6.13) mostrou que a adsorção do metanol além de ser mais rápida que a do etanol, é mais forte. A distância do oxigênio do metanol adsorvido à superfície catalítica é menor que a correspondente do oxigênio do etanol adsorvido. Este resultado também foi observado por Branda e colaboradores [199] na adsorção do metanol sobre superfícies catalíticas de óxido de magnésio.

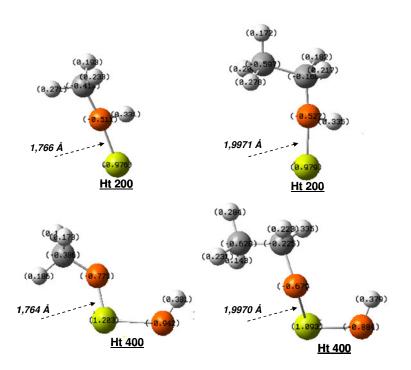


Figura 6.13. Adsorção do metanol e etanol sobre o magnésio das hidrotalcitas calcinadas a 200°C e 400°C. a) metanol e etanol na superfície de hidrotalcita calcinada a 200°C b) metanol e etanol na superfície de hidrotalcita calcinada a 400°C Átomos: • Al • Mg • O • H

Na Figura 6.13 também se pode verificar que os álcoois ao adsorver-se sobre a hidrotalcita calcinada a 400°C formam o alcóxido correspondente. Este efeito favorece a velocidade da etapa de reação química e é um dos fatores que justificam os resultados experimentais obtidos: altos rendimentos das reações catalisadas pela hidrotalcita calcinada a 400°C comparados com as reações que utilizam os catalisadores não calcinado e calcinado a 200 e 600°C.

6.5.2.2 Reação Química

Os cálculos teóricos através da utilização da modelagem molecular possibilitaram obter os valores de energia dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) das espécies envolvidas na reação de transesterificação, ou seja, do monoglicerídeo metílico e dos álcoois (Gráfico 6.19).

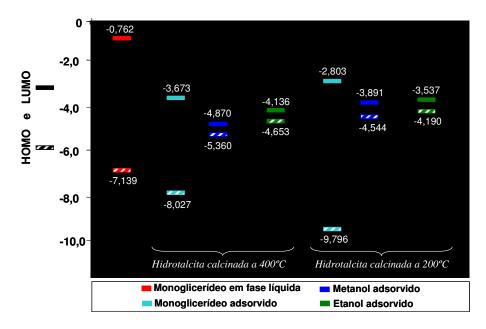


Gráfico 6.19. Energia dos orbitais HOMO-LUMO (eV) para os reagentes envolvidos na reação, utilizando como superfícies catalíticas as hidrotalcitas calcinadas a 200°C e 400 °C.

Observa-se no gráfico 6.19 que a adsorção do monoglicerídeo na superfície catalítica reduz as energias dos orbitais HOMO e LUMO. De acordo com este resultado, a menor diferença entre os orbitais de fronteiras dos reagentes é obtida quando a subtração é feita entre os orbitais não ocupados de menor energia do monoglicerídeo adsorvido e os orbitais ocupados de mais alta energia dos álcoois, ilustrados no Gráfico 6.20.

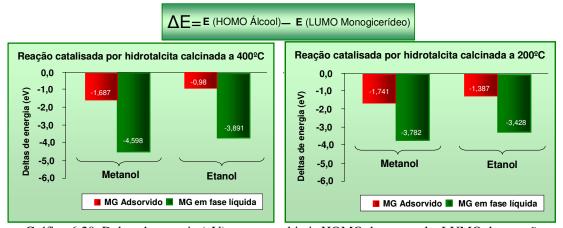


Gráfico 6.20. Deltas de energia (eV) entre os orbitais HOMO do metanol e LUMO das reações catalisadas por hidrotalcitas calcinadas a 200°C e 400 °C.

A tendência de reatividade, proposta através dos experimentos práticos, é confirmada pela coerência entre os resultados dos deltas de energia obtidos, pois sabendo-se que as ligações químicas são mais facilmente quebradas quanto maior for a semelhança energética entre os orbitais das moléculas, os menores deltas de energia entre esses orbitais representam maiores reatividades.

Como menor delta de energia significa maior reatividade, percebe-se que a interação entre os orbitais HOMO dos álcoois com os orbitais LUMO do monoglicerídeo adsorvido é mais reativa que com o orbital LUMO do monoglicerídeo em fase líquida, esta diferença acentuada justifica quantitativamente o fato de que a reação ocorre na superfície, conforme o mecanismo de LHHW.

Observam-se no Gráfico 6.21 os menores deltas de energia entre os orbitais de fronteira das reações com etanol. Este resultado demonstra que diferentemente da reação homogênea catalisada por hidróxido de potassio, na catálise heterogênea com hidrotalcita as reações de transesterificação com etanol são favorecidas, tanto para as reações nas superfícies, como nas reações na fase líquida. Este resultado sugere que o efeito indutivo do grupamento etila que afetava a formação do etóxido na catálise homogênea, foi eliminado com a utilização da catálise heterogênea aplicada neste estudo.

Além da semelhança energética entre os orbitais de fronteira, a maior semelhança da simetria indica maior tendência à reatividade. A similaridade entre os orbitais LUMO do monoglicerídeo e HOMO do metanol pode ser verificada através da Figura 6.14.

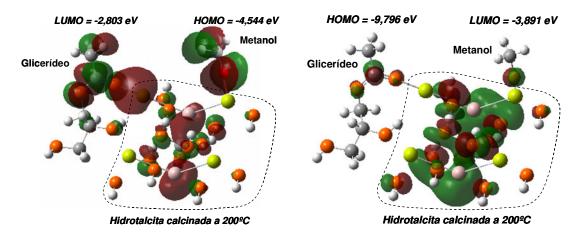


Figura 6.14. Comparação entre as simetrias dos orbitais de fronteira dos reagentes adsorvidos na superfície de hidrotalcita 200°C

Uma análise comparativa entre as energias dos intermediários formados durante a etapa de reação química é mostrada no Gráfico 6.21.

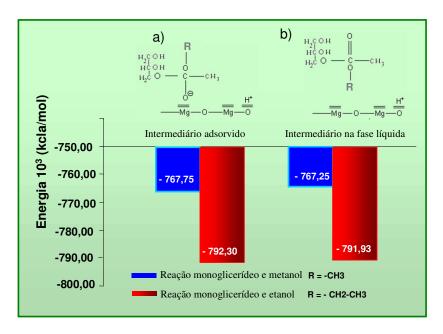


Gráfico 6.21. Energia dos intermediários formados conforme o mecanismo de reação assumido para as reações catalisadas com hidrotalcita calcinada a 400°C a) Mecanismo LHHW b) Mecanismo Eley Rideal

De acordo com o gráfico acima, se corrobora a maior possibilidade de ocorrer a reação na superfície catalítica, considerando que as energias dos intermediários adsorvidos são menores que as correspondentes na fase líquida.

Estes resultados obtidos mostram que embora a hidrotalcita seja um catalisador básico, com sítios de basicidade forte como o O²-, é sobre os sítios ácidos das espécies de Mg²+ que ocorrem as etapas de adsorção e reação da transesterificação heterogênea. Este resultado foi observado experimentalmente por Frantisev Kovanda et al. (2001) [²00], na caraterização da atividade catalítica da hydrotalcita do tipo Mg-Al de razão x =0,33 calcinada a temperaturas de 400, 450 e 550°C, onde foi observado o predomínio dos sítios ácidos sobre os quais ocorria a reação catalítica. Com a análise deste importante resultado pode-se considerar que uma reação de esterificação poderia ocorrer sobre o catalisador calcinado, obtendo-se boas conversões.

6.5.2.3 Dessorção dos produtos

Nas tabelas 6.24 e 6.25 mostram-se os resultados das energias das moléculas envolvidas na etapa de dessorção.

Tabela 6.24. Energia de dessorção sobre catalisador calcinado a 200°C

	Reação com metanol		Reação com etanol	
	Energia	Energia	Energia	Energia
	(a.u.)	(kcal/mol)	(a.u.)	(kcal/mol)
Etapa 3a) Dessorção do éster				
E éster e glicerol /Cluster	-1.793,2063	-1.125.165,22	-1.832,518	-1.149.831,74
E glicerol/cluster	-1.525,0893	-956.932,53	-1.525,0893	-956.932,53
E éster	-268,3239	-168.362,51	-307,6479	-193.036,75
$E_{DES 1}$	- 0,2069	-129,82	- 0,2192	-137,54
Etapa 3b) Dessorção do glicerol				
E Glicerol	-344,7404	-216.310,81	-344,7404	-216.310,81
E cluster	-1.180,6612	-740.817,68	-1.180,6612	-740.817,68
E _{DES 2}	-0,3123	-195,96	-0,3123	-195,96

1 kcal/mol = 627,46 au

Tabela 6.25. Energia de dessorção sobre catalisador calcinado a 400°C

	Reação com metanol		Reação c	om etanol
	Energia	Energia	Energia	Energia
	(a.u.)	(kcal/mol)	(a.u.)	(kcal/mol)
Etapa 3a) Dessorção do éster				
E éster e glicerol /Cluster	-1.223,0867	-767.437,98	-1262,3975	-792.103,94
E glicerol/cluster	-955,0629	-599.263,77	-955,0629	-599.263,77
E éster	-268,3239	-168.362,51	-307,6479	-193.036,75
E _{DES 1}	- 0,3001	-188,30	-0,3133	-196,58
Etapa 3b) Dessorção do glicerol				
E Glicerol	-345,0945	-216.532,99	-345,0945	-216.532,99
E cluster	-610,2986	-382.937,96	-610,2986	-382.937,96
E _{DES 2}	- 0,3302	-207,19	- 0,3302	-207,19

1 kcal/mol = 627,46 au

Nas tabelas 6.24 e 6.25 se verifica que as etapas de dessorção para todas as reações são rápidas, comportando-se como processos exotérmicos todas as sub-etapas de dessorção. As reações catalisadas por hidrotalcita calcinada a 400°C mostram as menores energias de dessorção.

CAPITULO 7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

7.1 Conclusões

Na execução deste trabalho foi avaliada a reação de transesterificação de óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) para obtenção de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos (biodiesel). Os procedimentos para obtenção do biodiesel foram baseados em reações com catálise básica homogênea e heterogênea. Com o objetivo de aperfeiçoar a tecnologia e apoiados em métodos experimentais e teóricos a reação foi avaliada empiricamente, foi analisada a cinética e foram definidos os mecanismos de reação.

Ao final do trabalho, as seguintes conclusões merecem ser ressaltadas:

Potencial do pinhão manso para a produção de biodiesel

O pinhão manso representa atualmente uma das oleaginosas mais promissoras do Brasil para a produção de biodiesel, devido às suas características singulares e vantagens em relação a outras oleaginosas amplamente utilizadas, como a mamona, a soja, o dendê e o girassol.

As sementes de pinhão manso possuem um elevado teor de óleo (extração por compressão: 35% a 37%). Mesmo que o rendimento de óleo na semente seja menor que a palma, diversas são as vantagens que demonstram seu potencial, tais como: alta resistência a condições impróprias para o cultivo e adaptabilidade a terrenos salinos, desérticos, pobres ou marginais, de pH extremos. Estes benefícios fazem desta planta uma escolha ideal para obter o biodiesel em zonas improdutivas.

O óleo de pinhão manso apresenta excelentes propriedades de estabilidade à oxidação, se comparado à soja e ao girassol, menor teor de fósforo que a soja, o que favorece a redução de formação de sabão nas reações de transesterificação catalisadas por bases. Menor ponto de solidificação que o óleo de dendê, favorecendo seu uso em região de clima temperado. Menor

viscosidade e densidade que a mamona, propiciando melhor atomização do combustível no processo de combustão.

Transesterificação do óleo de pinhão manso por catálise homogênea

Mediante os resultados experimentais foram obtidas as seguintes conclusões:

- Modelos empíricos foram estimados com excelentes ajustes, mediante uma análise estatística dos dados de conversão dos triglicerídeos à ésteres metílicos e etílicos. Através do planejamento experimental foi avaliada a reação de transesterificação homogênea do óleo de pinhão manso, utilizando os catalisadores básicos: hidróxido de potássio, metóxido de sódio e etóxido de sódio. Os resultados demonstram que a concentração de catalisador é a variável de maior influência na conversão da reação, seguido da razão molar álcool/óleo.
- Em 100% dos ensaios realizados nas 44 condições reacionais utilizadas foram obtidas conversões superiores a 82%, sendo que na maioria das reações que utilizaram os alcóxidos como catalisadores o rendimento foi superior a 90%.
- Mediante uma análise da superfície de resposta do planejamento experimental, se obteve que as melhores condições reacionais em termos de conversão foram obtidas nas reações que utilizaram a concentração máxima de catalisador e a relação molar máxima etanol / óleo, de 0,8% e 9 respectivamente, sendo suficiente 45 minutos de reação à temperatura de 50°C.
- Em relação ao ajuste e determinação dos parâmetros cinéticos, se demonstrou que a transesterificação do óleo de pinhão manso com metanol utilizando catalisadores homogêneos básicos é mais rápida que quando se utiliza etanol, sendo maior a ordem de reação. As constantes cinéticas das reações catalisadas pelos alcóxidos são maiores que as constantes cinéticas das reações catalisadas por hidróxido de potássio.

- O melhor ajuste dos dados experimentais para as reações de transesterificação com metanol foi obtido com um modelo de ordem 2,47 em relação ao óleo e ordem zero em relação ao álcool para a reação catalisada com hidróxido de potássio e 2,40 e zero respectivamente para a reação catalisada por metóxido de sódio. Já nas reações de transesterificação com etanol, os modelos que permitiram o melhor ajuste também são de ordem zero para o álcool e de ordem 1,36 e 1,26, respectivamente, para as reações catalisadas por hidróxido de potássio e etóxido de sódio.
- Desta forma foram encontradas duas condições reacionais que permitem a combinação das maiores taxas cinéticas e conversões superiores ao mínimo para biodiesel requerido pelas normas americana e européia (96,5 %) em cerca de 30 minutos de reação para a metanólise e 45 minutos para a etanólise. Estas são: razão molar álcool / óleo de 9, concentração de catalisador 0,8% e temperatura de 50 °C.

Estes resultados experimentais foram corroborados no estudo teórico, onde, mediante um estudo quântico aplicando o método semi-empírico AM1, foram obtidas as seguintes conclusões:

- Na transesterificação homogênea alcalina dos glicerídeos com metanol e etanol, os resultados obtidos evidenciaram a correspondência com o mecanismo proposto por Freedman, B et al (1984) e Ulf Schuchartd (1998). Este mecanismo propõe 3 etapas de reação e uma pré-etapa onde se formaria o ânion alcóxido.
 - Etapa 1 O ânion alcóxido ataca o átomo de carbono da carbonila do glicerídeo e forma o intermediário tetraédrico.
 - Etapa 2 Quebra do intermediário tetraédrico e formação do éster e do ânion do glicerol.
 - Etapa 3 Rearranjo e formação do glicerol.
- Mediante simulações quânticas foi realizado o estudo cinético da reação que mostrou que:

A etapa de maior energia de ativação é a etapa 2 (quebra do único intermediário tetraédrico) tanto para a reação com etanol como para metanol, sendo esta a etapa controladora do mecanismo de reação.

A etapa mais rápida é a etapa 1 (formação do intermediário tetraédrico), o que devese à reatividade do ânion alcóxido formado na pré-etapa com o catalisador básico homogêneo.

As energias das etapas controladoras das reações com metanol e com etanol são similares. A diferença de energia entre estas reações é fundamentalmente na préetapa, sendo 4,95 kcal/mol para o metanol e 9,25 para o etanol. Este resultado demonstra que a formação do ânion alcóxido é o responsável pela reação de produção de biodiesel pela rota etílica ser significativamente mais lenta que pela rota metílica. Este efeito se deve a que na reação de formação do ânion etóxido, a ligação O-H do etanol é mais forte do que aquela do metanol, uma vez que o efeito indutivo de doação de elétrons do grupamento etila é maior do que o do grupamento metila. A energia de ativação da etapa controladora dos glicerídeos não saturados (monoglicerideos oléico e linoléico) é maior que a de glicerídeos saturados (monoglicerideo palmítico), por conseguinte, a quebra do intermediário insaturado é mais lenta que a quebra do intermediário saturado, sendo o monoglicerídeo oléico o mais difícil de quebrar devido à sua molécula ser mais estável do que a molécula do monoglicerídeo linoléico.

 No estudo da reatividade dos glicerídeos predominantes no óleo de pinhão manso (glicerídeos de palmítico, oléico e linoléico), os álcoois e os alcóxidos correspondentes, mediante a análise dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO, se demonstrou que: A combinação efetiva entre os orbitais de fronteira dos reagentes ocorre entre o orbital HOMO dos alcóxidos e o orbital LUMO dos monoglicerídeos, devido ao menor delta de energia e maior simetria geométrica entre estes orbitais se comparado com o orbital HOMO dos álcoois e o orbital LUMO dos monoglicerídeos. Este resultado demonstra que sem a presença do catalisador para formar o alcóxido na pré-etapa não ocorre reação química.

No entanto, foi demonstrado mediante simulações quânticas, que a quebra do intermediário tetraédrico dos monoglicerideos insaturados é mais difícil que a quebra dos monoglicerídeos saturados. Na análise de reatividade foi demonstrado que a reatividade dos monoglicerídeos insaturados é maior, resultando menores delta de energia entre o orbital HOMO do metóxido e o orbital LUMO dos monoglicerídeos insaturados.

Transesterificação do óleo de pinhão manso por catálise heterogênea

Mediante os resultados experimentais foram obtidas as seguintes conclusões:

- As excelentes propriedades catalíticas dos matériais tipo hidrotalcita, superior aos óxidos e hidróxidos correspondentes, permitiram obter bons resultados nas reações de transesterificação do óleo de pinhão manso. Demostrando-se que a reação ocorre sobre os sítios ácidos, o que leva a considerar que poderia ser utilizado em reações de esterificação ou em reação de transesterificação de matérias primas com acidez superior a 4 mgKOH/g.
- Modelos empíricos foram estimados com bons ajustes pela análise estatística dos dados de conversão a ésteres metílicos e etílicos obtidos através de um planejamento experimental, para avaliar a reação de transesterificação heterogênea do óleo de

- pinhão manso, utilizando catalisadores do tipo hidrotalcita calcinados a diferentes temperaturas.
- Os 3 efeitos principais avaliados (concentração de catalisador, razão molar álcool/ óleo e temperatura) foram significativos, sendo a concentração do catalisador a variável que mais influenciou em todas as reações, enquanto a razão molar álcool/óleo foi a segunda variável mais influente em todas as reações.
- Com a utilização do catalisador do tipo hidrotalcita não calcinado não foram obtidas boas conversões nas reações, confirmando a necessidade de ativar o catalisador mediante um tratamento térmico a temperaturas superiores a 200°C.
- A temperatura de calcinação da hidrotalcita é um fator de grande influência no rendimento da reação.
- Foi possível utilizar catalisadores do tipo hidrotalcita calcinados para obter biodiesel por transesterificação metílica e etílica, com altas conversões. Em cerca de 60% dos ensaios realizados nas 66 condições reacionais utilizadas (com catalisador calcinado) foram obtidas conversões superiores a 60%, obtendo-se os maiores rendimentos com o catalisador calcinado a 400°C.
- A utilização do catalisador do tipo hidrotalcita calcinado a 600°C reduz o rendimento da reação, o que se deve a que a essa temperatura já não existe a estrutura lamelar inicial da hidrotalcita, formando-se óxidos mistos que não obstante possuirem maior capacidade de adsorção, apresentam menor atividade e seletividade.
- A partir do planejamento de experimento, para as reações com metanol e etanol, foram definidas as condições que maximizam a conversão: 10% de catalisador do tipo hidrotalcita calcinado a 400°C, razão molar álcool/óleo de 15, temperatura da reação de 200°C e velocidade de agitação de 500 rpm.

- No estudo cinético foram determinados os parâmetros cinéticos das reações heterogêneas, que demonstraram que a reação ocorre na superfície catalítica, cumprindo-se o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson (LHHW) e controlando a etapa da reação química.
- Diferentemente da catálise homogênea, nas reações heterogêneas não foram observadas diferenças significativas nos rendimentos das transesterificações de óleo de pinhão manso com metanol e com etanol. Além de se observar elevadas constantes de velocidade nas reações com etanol.
- A re-utilização do catalisador recuperado do tipo hidrotalcita calcinado a 400°C possibilitou obter conversões altas depois de dois re-usos. Com a recuperação o catalisador apresentou aspecto visual semelhante ao material original.

As conclusões do estudo experimental foram corroboradas no estudo teórico, onde, mediante um estudo quântico utilizando cluster da superfície catalítica do tipo hidrotalcita calcinadas a 200°C e 400°C e aplicando o método *ab initio* B3LYP/LANL2DZ foram obtidas as seguintes conclusões:

Etapa de Adsorção dos reagentes

A adsorção dos reagentes ocorre sobre a espécie de Mg²⁺, devido à formação de espécies adsorvidas de maior estabilidade se compradas as espécies adsorvidas sobre as espécies Al³⁺.

Os reagentes são adsorvidos com menor facilidade na superfície calcinada a 200°C, devido ao fato de que a espécie Mg²⁺ desta hidrotalcita encontra-se totalmente saturada, rodeada de grupos hidroxilados, além do CO₃²⁻ na região interlamelar. Esta saturação converte à superfície numa estrutura que aceita menos elétrons. Este efeito é mais acentuado na adsorção do álcool que na co-adsorção do glicerídeo.

A adsorção dos álcoois no cluster da superfície catalítica calcinada a 400°C é mais rápida e forte que a adsorção no cluster calcinado a 200°C.

Etapa de Reação Química

Uma análise dos orbitais de fronteira das espécies envolvidas na reação química permitiu corroborar que a reação ocorre na superfície catalítica, cumprindo-se o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson (LHHW). A interação efetiva entre os orbitais de fronteira dos reagentes ocorre entre o orbital HOMO do álcool adsorvido na superfície com os orbitais LUMO do monoglicerídeo adsorvido na superfície.

As reações com etanol são favorecidas na catálise heterogênea, considerando que este apresenta os menores deltas de energia entre os orbitais de fronteira envolvidos, se comparados às reações com metanol. Este efeito indica que o efeito indutivo do grupamento etila que afetava a formação do etóxido na catálise homogênea com hidróxido de potassio, foi eliminado com a utilização da catálise heterogênea.

 As etapas de dessorção dos produtos são a de maior velocidade, mostrando-se as reações catalisadas por hidrotalcita calcinada a 400°C, tanto com metanol como com etanol, as menores energias de dessorção.

Catálise Homogênea Vs Catálise Heterogênea

No trabalho foram obtidas as condições operacionais que devem ser aplicadas para produzir o biodiesel a partir de óleo de pinhão manso aplicando a catálise homogênea. No entanto, são conhecidas as desvantagens da transesterificação homogênea básica dos óleos vegetais, que é atualmente a tecnologia mais utilizada no mundo para a produção de biodiesel.

Neste trabalho foi demonstrado que a utilização da catálise heterogênea, utilizando um composto do tipo hidrotalcita comercial, elimina várias destas desvantagens, permitindo obter excelentes resultados tanto tecnológicos como econômicos. Estes são descritos a seguir:

- Possibilidade de utilização de uma matéria prima ácida sem necessidade de realizar uma pré-esterificação.
- Utilização da rota etílica na transesterificação, obtendo-se elevadas conversões, se comparadas com as reações que utilizam metanol.
- Possibilidade de utilizar os álcoois hidratados, considerando que o catalisador do tipo hidrotalcita, aqui utilizado, não é afetado pela presença de água.
- Menores custos de separação e purificação dos produtos, com obtenção de uma glicerina de maior pureza.
- Possibilidade de recuperação do catalisador, obtendo conversões superiores a 80% depois de duas re-utilizações.
- Menor geração de efluentes, co redução dos problemas de corrosão.
- Obtenção de conversões equivalentes àquelas obtidas em meio homogêneo em condições reacionais viáveis do ponto de vista comercial, sem necessidade de utilizar altos tempos de reação, com elevadas temperatura e/ou elevada relação álcool/óleo.

7.2 Sugestões

- Avaliar catalisador do tipo hidrotalcita com relações x = Al / (Al+Mg) de 0,25 e 0,2, de modo que se possa utilizar quantidades menores que as utilizadas com o catalisador de relação 0,33, tornando possível averiguar uma condição ótima na qual se possa usar a menor quantidade de catalisador necessária para obter a maior conversão do processo, gerando uma economia ainda maior;
- Realizar experimentos em reator diferencial para elaboração mais precisa da taxa de reação para cinética heterogênea (reações sólido-fluido).
- Investigar a desativação do catalisador (envelhecimento, depósito de material estranho sobre as porções ativas do catalisador – entupimento ou envenenamento), a fim de possibilitar o aumento da utilização do catalisador recuperado.
- Avaliar a pureza do glicerol obtido e analisar usos alternativos que valorizem o processo total.
- Avaliar a utilização do catalisador de hidrotalcita calcinada a 400°C, nas reações de esterificação de matérias primas com acidez superior a 4 mgKOH/g.

REFERENCIAS

¹ MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. **O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel**. Brasília. Disponível em: http://www.biodiesel.gov.br. Acesso em: 20 dezembro 2005.

² ARANDA, D. **Biodiesel: Matérias- Primas, Tecnologias e Especificações**. In: SEMINÁRIO PROGRAMA DO BIODIESEL ENTRAVES EXISTENTES PARA SUA EXECUÇÃO DA FIESP, 2005, São Paolo. Disponível em http://www.eq.ufrj.br/graduacao/aulas/eqo089/6a%20aula_2005/palestrabiodiesel_profdonato_12040 5.ppt>. Acesso em: 10 agosto 2005.

³ ECOOLEO. **Mamona X Pinhão Manso:** *Ricinus communis* **ou** *Jatropha curcas*. Disponível em: http://www.biodieselecooleo.com.br>. Acesso em 10 jan. 2006.

⁴ EXPOSIÇÃO UNIVERSAL DE PARIS, 1900, Bureau International des Expositions, Paris.

⁵ Motor Diesel.Disponivel em :< <a href="http://www.biodieselbr.com/biodiesel/motor-diesel/mot

⁶ GUNSTONE. F. D.; PADLEY, F. B. Lipid Technologies and Applications, M. Dekker: New York, cap. 30 e 31, 1997.

⁷ Patente PI 8007957, INPI, 1980.

⁸ EUROPEAN BIODIESEL BOARD , Disponível em: http://www.ebb-eu.org/>. Acesso em: Julho 2007.

⁹ BIODIESELBR. **Biodiesel nos Estados Unidos**, Disponível em: <<u>www.biodieselbr.com</u>> Acesso em: Novembro 2007

¹⁰ NATIONAL BIODIESEL BOARD, Disponível em: http://www.biodiesel.org/, Acesso em: Setembro 2007.

¹¹ Programa brasileiro de biocombustíveis rede brasileira de biodiesel Probiodiesel. Disponível em: http://dabdoub-labs.com.br/pdf/probiodiesel.pdf>, acessado em Julho 2006.

¹² CRESTANA. S. Matérias-primas para produção do biodiesel: priorizando alternativas. Palestra *Embrapa*, Seminário "Biodiesel - Expandindo o uso" São Paulo, 2005.

¹³ BILICH, F. E DA'SILVA, R. Análise da produção de biodiesel utilizando multicriterio, I Congresso Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2006. Disponível em: http://www.biodiesel.gov.br/rede.html. Acesso em Janeiro 2008.

¹⁴ Biodiesel Brasil. Disponível em: <www.biodieselbr.com>. Acesso em Fevereiro 2008.

¹⁵ MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, Plano Decenal de Expansão de Energia 2007/2016, Brasília, 2006.

¹⁶ SEBRAE. Leilões garantem mercado para a agricultura familiar. Revista SEBRAE Agronegócios, nº 5, 2007.

¹⁷ Principais ações do governo biodiesel. Disponível em: http://www.assessoriadopt.org/infra ctec.doc>. Acesso em: novembro 2007

- ²⁰ FURIGO, A.J. Produção de Biodiesel, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, Junho de 2005, Disponível em: http://www.enq.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_grad2005/biodiesel/biodiesel.doc. Acesso em outrubro 2007.
- ²¹ NETO, P. R. C. et al. Produção de Biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n.4, p. 531-537, 2000.
- ²² WANG, W.G. et al. Emissions from 9 Heavy Duty Trucks Fuelled by Diesel and Biodiesel Blend without Engine Modification. **Environmental Science & Technology**, v. 34, p. 933-939, 2000.
- ²³ WANG, W.G.; LYONS, D.W.; CLARK, N.N.; GAUTAM, M. Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel without engine modifications. **Environ.Sci.Tecnol.**, v.34, p. 933-939, 2000.
- ²⁴ ARANDA D., MONTEIRO NJ. A utilização do Biodiesel no Transporte Urbano. 18 maio 2006 Disponível em: www.biodieselbr.com Acesso em agosto 2007.
- ²⁵ McCORMICK, R.L. *et al.* Impact of Biodiesel Source Material and Chemical Structure on Emissions of Criteria Pollutants from a Heavy-Duty Engine. **Environmental Science & Technology**, v. 35, p.1742-1747, 2001.
- ²⁶ SCHUMACHER, L.G. et al. Biodiesel emissions data from series 60 ddc engines. **American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE)**, v. 44, n. 6, p. 1465–1468, Michigan, 2001.
- ²⁷ HOLANDA, A., Biodiesel e Inclusão Social. Brasília, Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, p. 200, 2004.
- ²⁸ World Development Indicators (WDI). USF Oceanography webpage, Disponível em: http://www.research.usf.edu/, 2004.
- ²⁹ RICHARDS, A.; BERNSTSEN, T.; BINDOFF N. L. et al. Intergovernmental Panel On Climate Change, 2007.
- ³⁰ Portal IPCC. Disponível em: **<www.ipcc.ch>** Acesso em março de 2007
- ³¹ Portal WWF. Disponível em: <www.wwf.org.br> Acesso em: março de 2007 –
- ³² DABDOUB, M.; Energia limpa para o Brasil. Porta Única União da Agroindústria Canavieira de São Paulo, 2003. Disponível em: http://www.portalunica.com.br/referencia/entrevista.jps?pkEntrevista=6.> Acesso em: Novembro 2007.
- ³³ Portal UNIVERSITY OF IDAHO, Degradabilidade de combustíveis. 1996. Disponível em: www.webs.uidaho.edu>. Acesso em: Dezembro de 2005.

¹⁸ Confirmado: B3 obrigatorio a partir de julho, 14 de março 2008. Disponível em www.biodieselbr.com Acesso em 15 de março 2008.

¹⁹ BRASIL. Lei nº 11.097, 13 janeiro 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Subchefia para Assuntos Jurídicos da Casa Civil da Presidência da República. Brasília, DF, 13 janeiro 2005. Disponível em: http://www.biodiesel.gov.br/docs/lei11097_13jan2005.pdf Acesso em janeiro 2006.

³⁴ VIEIRA, A. P. **Síntese de ésteres monoalquílicos de ácido palmítico utilizando zeólitas e lipase imobilizada**. 2005. Dissertação de mestrado – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

- ³⁶ MME, Biodiesel. O novo combustível do Brasil. Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, Brasília, 2006
- ³⁷ SAMPAIO, A. G. **Reaproveitamento de óleos e gorduras residuais de frituras: tratamento das matérias-primas para a produção de biodiesel**. 2003. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento regional e meio ambiente)- Universidade Estadual de Santa Cruz, Bahia, 2003.
- ³⁸ PARENTE, E. J. S. BIODISEL: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. 68p, Fortaleza, Tecbio, 2003.
- ³⁹ SBRT (Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas). Fabricação do biodiesel a partir de sebo. Jun 2006. Disponível em: http://www.sbrt.ibict.br. Acesso Dezembro 2007.
- ⁴⁰ Informe Semanal Uniamerica, março 2008. Disponível em: <u>www.uniamericabrasil.com.br</u>. Acesso em março 2008.
- ⁴¹ Cotações diárias Janeiro-março 2008. Disponível em: < http://www.aboissa.com.br/. Acesso em março 2008.
- ⁴² KNOTHE, G. *et al.* **Biodiesel handbook.** Champaign, Illinois: AOCS Press, 2005.
- ⁴³ CALDEIRA, A.; MOTA, C.J.A. **Reações de conversão de glicerina a intermediários petroquímicos**. Apresentação, em "Power Point", Ministério de Ciência e Tecnologia, 2005.
- ⁴⁴ CAJAÍBA, J.; CALDEIRA, A.; MOTA, C.J.A. **Biogasolina: uma alternativa para o aproveitamento da glicerina.** apresentação, em "Power Point", Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos e Catálise Orgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro., Rio de Janeiro, 2005.
- ⁴⁵ STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; NISHIMURA, R.; MAEDA, Y.; NENITZESCU, C. D. **Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy**. Institute of Organic Chemistry, 71141, 2004.
- ⁴⁶ RABELO, I. D. **Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura**. 2001. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2001.
- ⁴⁷ KNOTHE, G., DUNN, R. O., BAGBY, M. O. **Biodiesel: The use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels**. National Center for Agricultural Utilization Research, U.S. Department of Agriculture, 2004
- ⁴⁸ SRIVASTAVA, A., PRASSAD, R. Triglycerides-based diesel fuel. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**. v.4, 111-113p., 2000.
- ⁴⁹ BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 9, p. 363-378, 2005.

³⁵ Portal oficial do governo federal sobre o programa nacional de biodiesel. Disponível em http://www.biodiesel.gov.br. Acesso em: Setembro de 2006

- ⁵⁰ KUSDIANA, D.; SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapesser oil to biodiesel fuel as treted in supercritical methanol, **Fuel**, v. 80, n. 5, p. 693-698, 2001.
- ⁵¹ CLEMENTS, D. *et al.* Biodiesel production technology. **NREL-National Renewable Energy Laboratory.** NREL/SR-510-36244, 2004.
- ⁵² VIEIRA, A. P. **Síntese de ésteres monoalquílicos de ácido palmítico utilizando zeólitas e lipase imobilizada**. 2005. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) Escola de Química, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- ⁵³ UFRJ. Escola de Química (Rio de Janeiro, JR). Donato A. G. Aranda e Octavio A. C. Antunes. **Processo catalítico para esterificação de ácidos graxos presentes na borra ácida de palma utilizando catalisadores sólidos ácidos**. PIO301103-8, 29 abril 2003.
- ⁵⁴ UFRJ. Escola de Química (Rio de Janeiro, JR). Donato A. G. Aranda e Octavio A. C. Antunes. Catalytic Process to the esterification of fatty acids present in the acid grounds of the palm using acid solid catalysts. WO2004096962, 11 novembro 2004.
- ⁵⁵ ENCARNAÇÃO, Ana P. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação uma avaliação econômica.** 2007. 161 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) Escola de Química, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- ⁵⁶ CHANG, C. C.; WAN, W. S. China's motor fuels from tung oil. In Chemical Abstracts 42: 1037h. **Industrial Engineering Chemical**, n. 39, p.1543-1548, 1947
- ⁵⁷ FUKUNDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Biosciense and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.
- ⁵⁸ MELO, C. A. R.; DARIVA, C.; HEREDIA, M.T. F.; EGUES, S.M.S.; SANTOS, A.F.; ALBUQUERQUE, C.E.R.; CARVALHO, J.B.R.; SANTOS, A.; SILVA, E.B.E; RAMOS, A.L.D. Produção Não-Catalítica de Biodiesel em Reator Microondas. Disponível em: http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/56.pdf. Acesso em: Novembro 2007.
- ⁵⁹ DALL'OGLIO, E. L.A; RIBEIRO, F.; VASCONCELOS, L.G.D e SOUSA JR.P.T. Uso da Radiação de Microondas para a Produção de Biodiesel. Disponível em: http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/producao/Microondas06.pdf>. Acesso em: 2006.
- ⁶⁰ BARBOZA, A.C.R.N.; CRUZ, C.V.M.S., GRAZIANI, M.B.; LORENZETTI, M.C. F.; SABADINI, E. Aquecimento em forno de microondas / desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Quím. Nova**, v.24, n.6, 2001.
- ⁶¹ KLADT, F. Inovação na tecnologia de fabricação de biodiesel tendências mundiais. In: SEMINÁRIO DE BIODIESEL, 2005. Rio Grande do Sul.
- ⁶² ZILIO, J. Biodiesel economics in brazil. Apresentação em "PDF". In: BIOFUELS SEMINAR. 2005, São Paulo.
- ⁶³ PETROBRAS. Processo H-BIO: tecnologia para a produção de óleo diesel renovável, 2006. Disponível em: http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/port/hbio.asp. Acesso em: 05 Nov. 2007.
- ⁶⁴ ARANDA, D.G. A diferença entre o H-Bio e o Biodiesel, 2006. Disponível em: http://mbdobrasil.com.br/modules.php?name=News&new_topic=2, Acesso em Outubro 2006.

- ⁶⁷ Semente Pinhão manso. Disponível em: http://www.sementepinhaomanso.com.br/pinhaomanso.html, Acesso dez 2008.
- ⁶⁸ ECOÓLEO. **Pinhão manso:** *Jatropha Curcas*. Disponível em: <<u>www.pinhaomanso.com.br</u>>. Acesso 20 dez. 2005.
- ⁶⁹ SOTOLONGO, J A. O Pinhão Manso, uma opção para o Desenvolvimento Rural Sustentável. Guantánamo, Cuba 2006.
- ⁷⁰ TAPANES, N. O.; ARANDA, D.A.G. DE MESQUITA CARNEIRO, J W.. Transesterificação dos Glicerídeos do Óleo de Jatropha Curcas L. Estudo Teórico. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/producao/Glice27.pdf, I Congresso Rede Tecnológica de Biodiesel, 2006.
- ⁷¹ ONIGA, T.; BARRETO, A. J. Novos óleos vegetais brasileiros. In: Inf. INT, Rio de Janeiro, v. 12, n. 21, p. 3-8, 1979.
- ⁷² Biodiesel do Óleo de Pinhão Manso. Disponível em: http://www.biodieselbr.com/blog/2006/11/biodiesel-oleo-pinhao-manso/ >. Acesso novembro 2007.
- ⁷³ SHAH, S., SHARMA, S., AND GUPTA, M.N. Biodiesel Preparation by Lipase-Catalyzed Transesterification of *Jatropha* Oil. **Energy Fuels**, v. 18, n.1, p.154 159, 2004.
- ⁷⁴ CALADO, V.; MONTGOMERY, D.C, *Planejamento de Experimentos usando o Statistica*, Epapers, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.
- MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G.C. Applied Statistics and Probability for Engineers. 3ª Edição. Ed. John Wiley & Sons. Nova York Estados Unidos da América. 2003
- ⁷⁶ SAMPAIO, R.C.L.; CAMACHO, L. Quantificação Espectrofotométrica de Glicerol em Biodiesel, Patente PI 0504024-8, Brasil, 2005.
- ⁷⁷ GRANT, G. H. AND RICHARDS, W. G. **Computational Chemistry.** Oxford Chemistry Primers, Aslib Book Guide, v. 60, n. 8, p. 98, 1995.
- ⁷⁸ FORESMAN, J. B; FRISCH, E. **Exploring chemistry with electronic structure methods**. Pitsburgrgh, PA, second ed., Gaussian Inc, 2000.
- ⁷⁹ LEVINE, I. N. Quantum Chemistry (5th edition), Prentice Hall, 739 p. July 1999.
- ⁸⁰ MATTHEWS, P. Quantum Chemistry of Atoms and Molecules. Cambridge Univ Pr , 167 p, 1986.
- ⁸¹ OLIVEIRA, C. S. B. **A interação substrato-modificador e sua importância para a hidrogenação enantioseletiva de α-cetoésteres**. 2004.117 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) Centro de Estudos Gerais, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004
- ⁸² DEWAR, M.J.S. et al. AM1: a new general porpouse quantum mechanical molecular model. **Journal of the American Chemical Society**, v.107, p. 3902-3911

⁶⁵ CAMPANHOLA, C.; *Novos Negócios e Desafios*, disponível em http://www.embrapa.com.br, último acesso em junho de 2007

⁶⁶ SEBRAE, Manual do Biodiesel Sebrae, p.1-59, 2007.

⁸³ HEHRE, W.J. et al. **Ab Initio Molecular Orbital Theory**. New York: John Wiley, 1986

- ⁸⁵ STEWART, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods. **Journal of Computational Chemistry**, v. 10, n. 4, p. 209–220, 1989.
- ⁸⁶ SANTEN, R.A. and NEUROCK, M. Concepts in theoretical heterogeneous catalytic reactivity, **Catalysis Reviews Science and Engineering**, v. 37, p. 557-698, 199
- 87 MARTINS, J.B.L ET. AL. The interaction of H_2 , CO, CO_2 , H_2O and NH_3 on ZnO surfaces: an Oniom Study. **Chemical Physics Letters, v.** 400, n. 4-6, p. 481-486, 2004.
- ⁸⁸ STANTON, E. R. AND MCIVER, J. W. **Journal of the American Chemical Society**, v.97, p. 3632, 1975
- ⁸⁹ MOORE, J.W. and MOORE, E.A. **Environmental chemistry**. New York: Academic Press, 500 p., 1976
- 90 MOORE, W.J. **Físico-Química**. 2V. 1 ed. São Paulo. Edgar Blucher. 886p., 1976
- ⁹¹ DOMINGO, L. R.; AURELL, M. J.; PEREZ, P.; CONTRERAS, R.; **J. Org. Chem.**, v.68, p. 3884, 2003.
- 92 GALEMBECK, S. E.; CARAMORI, G. F.; **Quim. Nova**, v.26, p. 957, 2003.
- ⁹³ FLEMING, I.; Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions. John Wiley and Sons: New York, 1976.
- ⁹⁴ CLEMENTS, D. et al. Biodiesel production technology. NREL-National Renewable Energy Laboratory. NREL/SR-510-36244, 2004
- ⁹⁵ PENTEADO, M.C.P.S. Identificação dos gargalos e estabelecimento de um plano de ação para o sucesso do programa brasileiro de biodiesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Automotiva), Universidade de São Paulo Escola Politécnica, 2005.
- ⁹⁶ BORCOCK, D.G.B. et. al. Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl ester. **Biomass and Bioenergy**, v. 11, n. 1, p. 43-50, 1995.
- ⁹⁷ MOORE, J.W. and MOORE, E.A. **Environmental chemistry**. New York: Academic Press, 500 p., 1976.
- 98 MOORE, W.J. Físico-Química. 2V. 1 ed. São Paulo. Edgar Blucher. 886p., 1976.
- ⁹⁹ FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of American Oil Chemistry Society**, v. 63, N. 10, p. 1375 1380, 1986.
- ¹⁰⁰ MA, F.; CLEMENTS, L.D.; HANNA, M.A. The effect of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. **Transactions of the ASAE**, v. 41, n. 5, p 1261, 1998.
- ¹⁰¹ MEHER, L. C. et al. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.10, n. 3, p. 1–21, jun. 2006.

⁸⁴ BECKE, A.D. Density-Functional thermochemistry: the role of exact exchange. **Journal Chemistry Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.

- ¹⁰² SCHUCHARDT, U. et al. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vl. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.
- ¹⁰³ FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H. and MOUNTS, T. L. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v 61, n.10, p.:1638–1643, 1984
- ¹⁰⁴ FOGLER, H.S. **Elements of chemical reaction Engineering**. 2nd Edition. New Jersey: Hall International series, 1992. 338p.
- ¹⁰⁵ TOMASEVIC, A. V. and SILER MARINCOVIC, S. S. Methanolysis of used frying oil. **Fuel Processing Technology**, v. 81, n. 1, p. 1-6, 2003
- ¹⁰⁶ ANTOLIN, G. et al. Optimization of biodiesel production by sunflower oil transesterification, **Bioresource Technology**, v. 83, n. 2, p. 111–114, 2002
- ¹⁰⁷ VICENTE, G. et.al. Application of the fatorial design of experiments and response surface methodology to optimize Biodiesel production. **Industrial crops and products**, v. 8, n.1, p. 29-35, 1998.
- ¹⁰⁸ VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production:a comprison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresourse Tecnology**, v. 92, p. 297-305, 2004.
- ¹⁰⁹ SANTO, R. T. **Reações de esterificação para produção de biodiesel e estimação de parâmetros cinéticos**. 2005, Projeto final em Engenharia Química Escola de Química, Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- ¹¹⁰ BENDER, M. Economic feasibility review for community scale farmers cooperatives for biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 81-87, 1999.
- ¹¹¹ SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.N. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 3, p.199-210, 1998.
- ¹¹² WRIGHT, J. H. et. al. A report of ester interchange, **Oil and Soap Journal**, Indian, v. 21, n.1, p. 145-148, 1944.
- ¹¹³ ALCANTARA, R. et. al. Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow. **Biomass and Bioenergy**, v. 18, n. 6, p. 515-527, jun. 2000.
- ¹¹⁴ NYE, M. J. et al. Convertion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: preliminary tests. **Journal of American Oil Chemistry Society**, v. 60, n.8, p. 1598-1601, 1983.
- ¹¹⁵ LEUNG, D.Y.C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production, **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 883–890, 2006.
- FEUGE, R. O. and GROSE, T. Modification of vegetable oils. VII. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 26, n. 1, p. 97-102, 1949.
- ¹¹⁷ ENCINAR, J. M. et al. Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy & fuels**, v. 16, n. 2, p. 443-450, 2002.
- ¹¹⁸ FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H., *Biodiesel fuel production by transesterification of oils*, **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, p. 405-416, 2001.

- ¹¹⁹ VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J., *Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems*, **Bioresource Technology**, v. 92, p. 297–305, 2004.
- ¹²⁰ MEHER, L.C.; DHARMAGADDA, V.S.S.; NAIK, S.N., *Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel.* **Bioresource Technology**, v.97, p. 1392–1397, 2006.
- ¹²¹ SANTOS R. T. Planejamento experimental aplicado a reações de catálise homogênea básica para produção de biodiesel. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos)—Escola de Química, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- ¹²² GHADGE, S.V.; RAHEMAN, H. Process optimization for biodiesel production from mahua (Madhuca indica) oil using response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 97, p.379–384, 2006.
- 123 Spartan'04 Windows Tutorial and User's Guide. 2nd ed. Wavefunction Inc., 2001
- 124 Gaussian 03W, Revision B.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- ¹²⁵ TAPANES, N. O.; ARANDA, D.A.G. DE MESQUITA CARNEIRO, J W.; ANTUNES, O.A.C. Transesterification of Jatropha Curcas oil glycerides: theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. **Fuel.** Doi.10.1016/j.fuel.2007.12.006, 2008.
- DA SILVA, C. L. Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação de óleo de andiroba com etanol. 2005. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica)- Departamento de Química Inorgânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2005.
- ¹²⁷ NIKITA, V.; CHUKANOV and IGOR, V. Heterosilicates with Tetrahedral-Octahedral Frameworks: Mineralogical and Crystal-Chemical Aspects. **Reviews in Mineralogy & Geochemistry**, v. 57, p. 105-143, 2005.
- ¹²⁸ ROCHA, J. and LIN,Z. Microporous Mixed Octahedral-Pentahedral-Tetrahedral Framework Silicates **Reviews in Mineralogy & Geochemistry**, v. 57, p. 173-201, 2005.
- 129 ANDERSON, M. W. et al. "Structure of the microporous titanosilicate ETS-10". **Nature**, v. 367, p.347-351, 1994.
- ¹³⁰ SNAMPROGETTI S.P.A. (Milan, IT). Taramasso, M.; Perego, G.; Notari, B. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides. U.S. Patent 4,410,501, 18 outubro 1983.
- ¹³¹ ROCHA, J. and ANDERSWON, M.W. Microporous titanosilicates and other novel mixed octahedral-tetrahedral framework oxides. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v.5, p. 801-818, 2000.
- ¹³² ENGELHARD CORPORATION (Edison, NJ). Kuznicki, L. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites. US Patent No 4853202, agosto 1989.
- ¹³³ XAMENA, F.X. et al. Enhancement of the ETS-10 Titanosilicate Activity in the Shape-Selective Photocatalytic Degradation of Large Aromatic Molecules by Controlled Defect P. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 8, p. 2264-2271, 2003.

- ¹³⁴ CLIMENT, M.J.; CORMA, A.; IBORRA, S. and VELTY, A. Activated hydrocalcites as catalysts for the synthesis of chalcones of pharmaceutical interest. **Journal of Catalysis**, v. 221, p. 474, 2004.
- ¹³⁵ ALLMANN, R., LOHSE, H.H. **N. Jhb. Miner. Mh.,** v. **6, p.** 161, 1966.
- ¹³⁶ INGRAM, L., TAYLOR, H.F.W. The crystal structures of sjogrenite and pyroaurite. **Mineral. Mag.**, v. **36**, **p.** 465-479, 1967.
- ¹³⁷ ALLMANN, R., JEPSEN, H.P. N. Jhb. Miner. Mh., v. 12, p. 544, 1969.
- ¹³⁸ GOH, K-H; LIM, T-T; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Res.** doi:10.1016/j.watres.2007.10.043, 2007.
- ¹³⁹ OOKUBO, A., OOI, K., TANI, F., HAYASHI, H.; Phase transition of Cl– Intercalated hydrotalcite-like compound during ion exchange with phosphates, **Langmuir**, v. **10**, n.2, p. 407-411, 1994.
- ¹⁴⁰ VACCARI, A. Hydrotalcite-type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. **Catalysis Today.** v. 53,p. 41, 1998.
- ¹⁴¹ PERGHER B. C.; DETONI, C.; MIGNONI, M. L. Materiais Laminares Pilarizados, **Edifapes: Erechim**, p. 34, 2005.
- ¹⁴² CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. **Quimica Nova**, v 21, p.300, 1998.
- ¹⁴³ CAVANI, F.; TRIFIRO, F. and VACCARI, A. A., Hydrotalcite-type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173, 1991.
- ¹⁴⁴ DI COSIMO, J. I., DÍEZ, V. K., XU, M., IGLESIA, E., APESTEGUÍA, C. R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. *Journal of Catalysis*, v.178, n.2, p.499-510, September 1998.
- ¹⁴⁵ CAVANI, F., TRIFIRÓ, F., VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, v.11, n.2, p. 173-301, December 1991
- ¹⁴⁶ REICHLE, W. T. Anionic Clay Minerals. Chemtec, v.16, p. 58-63, 1985.
- ¹⁴⁷ BRINDLEY, G.W., KIKKAWA, S. A crystal study of Mg, Al and Ni, Al hydroxy-perchlorates and hydroxy-carbonates. **American Mineralogist.,** v. 64, p. 836, 1979.
- ¹⁴⁸ ALLMANN, R. Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen: [Me(II)1-xMe(III)x(OH)2]x+. *Chimia*, v.24, n.3, p.99-108, 1970.
- ¹⁴⁹ ARANDA, D.A. G. ; ZHAO, S. ; TOLLE, D. P. ; JOÃO, R. R.; SANTOS, R. T.; SOUZA, G. L.. Catalytic process for the transesterification of vegetable oils and fats using basic solid catalizers. PI0504759-5. 2007
- ¹⁵⁰ DI SERIO, LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R. and SANTACESARIA, E. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 45, p. 3009, 2006.
- 151 MARCH, JERRY. Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanism and Structure. 4th ed. New York. John Wiley & Sons, 1992, 1495 p.

- ¹⁵² DI COSIMO, J. I., DÍEZ, V. K., XU, M., IGLESIA, E., APESTEGUÍA, C. R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. *Journal of Catalysis*, v.178, n.2, p.499-510, September 1998
- ¹⁵³ TICHIT, D., MEDINA, F., COQ, B., DUTARTRE, R. Activation under oxidizing and reducing atmospheres of Ni-containing layered double hydroxides. *Applied Catalysis A: General*, v.159, n.1-2, p.241-258, October 1997
- ¹⁵⁴ SHEN, J., TU, M., HU, C. Structural and Surface Acid/Base Properties of Hydrotalcite- Derived MgAlO Oxides Calcined at Varying Temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, v.137, n.2, p.295-301, May 1998
- ¹⁵⁵ BERES, A.; PALINKO, I.; KIRICSI, I.; NAGY, J.B; KIYOZUMI, Y.; MIZUKAMI, F. Layered double hydroxides and their pillared derivatives-materials for solid base catalysis: synthesis and characterization. **Appl. Catal A- General.** v.183, p. 237, 1999.
- REICHLE, W. T. Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals. **Journal of Catalysis**, v.94, n.2, p.547-557, August 1986
- ¹⁵⁷ KLOPROGGE, J. T., FROST R. L. Infrared emission spectroscopic study of the thermal transformation of Mg-, Ni- and Co-hydrotalcite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.184, n.1, p.61-71, August 1999
- ¹⁵⁸ REY, F., FORNÉS, V. Thermal decomposition of hydrotalcites. An infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopiv study. *J Chem Soc Faraday Trans*, v.88, n.15, p. 2233-2238, 1992
- ¹⁵⁹ SATO, T., WAKABAYASHI, T., SHIMADA, M. Adsorption of Various Anions by Magnesium Aluminum Oxide (Mg0,7Al0,3O1,15). **Industrial Engineering Chemical Products Research and Development,** v. 25, p. 89, 1986.
- ¹⁶⁰ CENTI, G. AND PERATHONER, S. Catalysis by layered materials: A review, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, p. 3–15, 2008.
- ¹⁶¹ SHIRAGA, M.; KAWABATA, T.; LI, D.; SHISHIDO, T.; KOMAGUCHI, K.; SANO, T.; TAKEHIRA, K. **Appl. Clay Sci.**, v. 33, p. 247, 2006.
- ¹⁶² KAWABATA, T.; FUJISAKI, N.; SHISHIDO, T.; NOMURA, K.; SANO, T.; TAKEHIRA, K. Improved Fe/Mg-Al hydrotalcite catalyst for Baeyer-Villiger oxidation of ketones with molecular oxygen and benzaldehyde. **J. Mol. Catal. A,** v. 253, p. 279, 2006.
- ¹⁶³ TAKEHIRA, K.; KAWABATA, T.; SHISHIDO, T.; MURAKAMI, K.; OHI, T.; SHORO, D.; HONDA, M.; TAKAKI, K. Mechanism of reconstitution of hydrotalcite leading to eggshell-type Ni loading on Mg-Al mixed oxide. **J. Catal.**, v. 231, p. 92, 2005.
- ¹⁶⁴ ABELLO, S., MEDINA, F., TICHIT, D., PEREZ-RAMIREZ, J., GROEN, J.C., SUEIRAS, J.E., SALAGRE, P., CESTEROS. Y., **Chem.-A Eur. J.**, v. 11, p. 728, 2005.
- ¹⁶⁵ CHOUDARY, B.M.; LAKSHMI KANTAM, M.; VENKAT REDDY, CH.; ARANGANATHAN, S.; LAKSHMI SANTHI, P.; F. FIGUERAS. *Mg–Al–O–t-Bu hydrotalcite: a new and efficient heterogeneous catalyst for transesterification*. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 159, p.411–416, 2000.

- ¹⁶⁶ HOUGEN, O. A. and WATSON, K. M. Chemical Process Principles Part there Kinetics and catalysis. New York: John Wiley, 1959.
- ¹⁶⁷ FOX, M.A. e DULAY, M.T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Rewiews**, v. 93, p. 341-357, 1993.
- 168 SILVER MARINKOVIE, S. ; TOMESEVIC, A. Transesterification of sunflower oil in situ. **Fuel**, v. 77, n. 12, p. 1389 1391, 1998
- 169 CRABBE, E. et.al. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. **Process Biochemistry**, v. 37, n. 1, p. 65 71, sept. 2001
- ¹⁷⁰ YANG, K, H. and HOUGEN, O. A. Determination of Mechanism of Catalyzed Gaseous Reactions. **Chemical Engineering Progress**, v. 46, n. 3, p.146-157, 1950.
- ¹⁷¹ ELEY, D. D.; RIDEAL, E. K. Parahydrogen Conversion on Tungsten. **Nature**, v. 146, n. 40, p. 401-402, 1940.
- ¹⁷² DOSIN, T. F.; REYNIERS, M.F.; MORION G.B. Kinetics of heterogeneously Mg-O catalised transesterification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 61, p. 35-45, 2006.
- ¹⁷³ SUPPES, G. J. ET AL. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied catalylis A: General**, v. 257, p. 213-223, 2004.
- 174 KUMBHAR, P. ; SANCHEZ-VALENTE, S, J., ; FIGUEIRAS, F. J. Chem. Soc., Chem. Commun, p. 1091, 1998.
- ¹⁷⁵ KAGUNYA, W. HASSAN, Z.; JONES, W. Catalytic properties of layered double hydroxides and their calcined derivatives. **Inorg. Chem.**, v. 6 p. 134, 1996.
- ¹⁷⁶ LECLERCQ, E.; FINIELS, A.; MOEARAU, C. Processing and Engineering Technology Transesterification of Rapeseed Oil in the Presence of Basic Zeolites and Related Solid Catalysts. **Journal of the American Oil Chemistry Society**, v.78, n. 11, p. 1161-1166, 2001.
- ¹⁷⁷ DI SERIO, M.; COZZOLINO, M.; GIORDANO, M. TESSER, R; PATRONO, P. and SANTACESARIA, E. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 46, p. 6379, 2007.
- ¹⁷⁸ CANTRELL, D. G., GILLIE, L. J., LEE, A.F., WILSON, K. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 287, p. 183–190, 2005.
- ¹⁷⁹ XI, Y. DAVIS, R.J. Influence of water on the activity and stability of activated Mg–Al hydrotalcites for the transesterification of tributyrin with methanol. **Journal of Catalysis**, p. 1–8, 2008.
- ¹⁸⁰ BARAKOS, N.; PASIAS, S.; PAPAYANNAKOS, N. Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst. **Bioresource Technology** v.96, p.851 ,2007.
- ¹⁸¹ LIU, Y.; LOTERO, E., GOODWIN, JG, MO, X. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v 331, p 138–148, 2007.
- ¹⁸² XIE, W.; PENG, H.; CHENA, L. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, p. 24–32, 2006.

- ¹⁸³ ASER srl. SIANO, D., SIANO, L.; NASTASI, M.; SANTACESARIA, E.; DI SERIO, M.; TESSER, R.; MINUTILLO, G. Italian Patent No.MI2004A02163, 2004.
- ¹⁸⁴ KANEZAKI, E. Effect of Atomic Ratio Mg/Al in Layers of Mg and Al Layered Double Hydroxide on Thermal Stability of Hydrotalcite-Like Layered Structure BY Means of In Situ High Temperature Powder X-Ray Diffraction. **Materials Research Bulletin**, v. 33, p. 773, 1998.
- ¹⁸⁵ BOLGNINI, M., CAVANI, F., SCAGLIARINI, D., FLEGO, C., PEREGO, C., SABA, M. Heterogeneous basic catalysts as alternatives to homogeneous catalysts:reactivity of Mg/Al mixed oxides in the alkylation of m-cresol with methanol. **Catalysis Today**, v. 75, p.103-111, 2002.
- NODA, C. P. Condensação aldólica de citral com acetona sobre catalisadores sólidos básicos.
 1997. 142 f. Dissertação Mestrado COPPE, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1997.
- ¹⁸⁷ CARJA, G., NAKAMURA, R., NIIYAMA, H. Tailoring the porous properties of iron containing mixed oxides for As(V) removal from aqueous solutions. **Micropor. Mesopor. Mater.** v.83, n. 1–3, p. 94–100, 2005.
- ¹⁸⁸ YANG, L., SHAHRIVARI, Z., LIU, P.K.T., SAHIMI, M., TSOTSIS, T.T. Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides (LDH). **Ind. Eng. Chem. Res.** v.44, n.17, p. 6804–6815, 2005.
- ¹⁸⁹ LAZARIDIS, N.K., Sorption removal of anions and cations in single batch systems by uncalcined and calcined Mg–Al–CO3 hydrotalcite. **Water Air Soil Pollut**. v.146, n. 1–4, p. 127–139, 2003.
- LÓPEZ-SALINAS, E., GARCÍA-SANCHEZ, M., LLANOS-SERRANO, M. E., NAVARRETEBOLAÑOS, J.; Formation of base sites on calcined Mg-Ga hydrotalcite-like [Mg1-xGax(OH)2](CO3)x/2.mH2O, J. Phys. Chem. B, v. 101, n.26, p. 5112-5117, 1997.
- ¹⁹¹ WATKINS, R.S., LEE, A.F., WILSON, K. Li-CaO catalysed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications. **Green Chem.** v.6, p. 335, 2004.
- 192 PU, M. AND ZHANG, B.-F. Theoretical study on the microstructures of hydrotalcite lamellae with Mg/Al ratio of two. **Materials Letters**, v. 59, p. 3343 3347, 2005.
- ¹⁹³ YANG, Z., ZHOU H., ZHANG, J., CÃO, W. Relationship between Al/Mg Ratio and the Stability of Single-layer Hydrotalcite. **Acta Phys. -Chim. Sin.**, v. 23, n 6, p. 795-800, 2007.
- ¹⁹⁴ ALLMANN, R. Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen: [Me(II)1-xMe(III)x(OH)2]x+. **Chimia**, v.24, n.3, p.99-108, 1970.
- ¹⁹⁵ COSTANTINO, U., AMBROGI, V., NOCCHETTI, M., PERIOLI, L. Hydrotalcite-like compounds: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, p. 149–160, 2008.
- ¹⁹⁶ PAUSCH, I., LOHSE, H. H., SCHÜRMANN, K., ALLMAN, R. Synthesis of Disordered and Al-Rich Hydrotalcite-Like Compounds. **Clays and Clay Minerals**, v.34, p.507-510, 1986.
- ¹⁹⁷ QUAGLIANO, J.V. and VALLARINO, L. M. **Química**, Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979. 855 p.
- ¹⁹⁸ GOH, K.-H.; LIM, T-T; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Res.**, doi:10.1016/j.watres.2007.10.04., 2007.

¹⁹⁹ BRANDA, M.M; FERULLO, R.M; BELELLI, N.J; CASTELLANI, N.J. Methanol adsorption on magnesium oxide surface with defects: A DFT study. **Surface Science**, v. 527, p. 89-99, 2003.

²⁰⁰ KOVANDA, F.; JIRATOVA, K.; RYMES J.; KOLOUSEK, D. Characterization of activated CurMgrAl hydrotalcites and their catalytic activity in toluene combustion. **Applied Clay Science,** v .18, p. 71-80, 2001.