



Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
HETEROGÊNEOS A BASE DE Ca, Ba E Nb PARA A
OBTENÇÃO DE BIODIESEL**

DIEGO PAULO ONGARATTO

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Abril de 2016

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
HETEROGÊNEOS A BASE DE Ca, Ba E Nb PARA A
OBTENÇÃO DE BIODIESEL**

Diego Paulo Ongaratto

Dissertação realizada sob a orientação da Prof.^a Dr.^a Maria do Carmo Martins Alves, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Abril de 2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda a minha família e amigos pela compreensão na minha ausência, pela força e por nunca deixarem de me incentivar durante toda a minha vida, sempre do meu lado na busca pela realização dos meus sonhos.

A minha noiva Gisele por ser companheira, incentivadora e por ser meu porto seguro em alguns momentos difíceis que passei.

Ao incrível Professor Luiz Antonio Mazzini Fontoura, uma pessoa que tenho muito apreço pela grande amizade que temos. Por sempre me incentivar e criar novos desafios dentro do meio acadêmico, elevando sempre o nível do conhecimento e discussão sobre química e a vida.

A todos os professores e colegas desta universidade pelo suporte em busca do meu conhecimento, em especial, à minha orientadora Professora Maria do Carmo Martins Alves.

À Professora Márcia Martinelli pelo apoio e estrutura dispensados a mim.

A Fundação de Ciência e Tecnologia, CIENTEC, pelo apoio na caracterização da matéria-prima. As empresas Oleoplan, Bianchini, CBMM e Quirios pelos reagentes disponibilizados.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO

- Participação em congresso: *Hidróxidos Duplos Lamelares como precursores de catalisadores heterogêneos para biodiesel*; Anais do XX Encontro de Química da Região Sul, Lajeado, 2013, pg. 245.
- Depósito de Patente: Catalisador heterogêneo a base de óxidos mistos de metais de transição para a produção de biodiesel. (protocolada na UFRGS em 11/2015)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	IX
ABREVIATURAS.....	X
RESUMO.....	XI
ABSTRACT.....	XII
INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVOS.....	4
OBJETIVO GERAL.....	4
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
A CATÁLISE E A TRANSESTERIFICAÇÃO.....	5
SÓLIDOS UTILIZADOS NA SÍNTESE DE BIODIESEL.....	9
Óxidos de Metais Alcalino Terrosos.....	9
Óxidos de Metais Alcalino Terrosos Mistos ou Suportados.....	12
Óxidos de Hidrotalcitas.....	15
Óxidos de Metais de Transição.....	18
Outros Catalisadores.....	20
PARTE EXPERIMENTAL.....	22
MATERIAIS UTILIZADOS.....	22
COPRECIPITAÇÃO.....	22
IMPREGNAÇÃO ÚMIDA.....	23
SÍNTESES DE BIODIESEL.....	23
Reações de Transesterificação em Sistema Aberto.....	24
Reações de Transesterificação e Esterificação em Sistema Fechado.....	24
CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E DO BIODIESEL.....	24
Análise por Espectroscopia na região do Infravermelho.....	24
Análise por Espectroscopia no Ultravioleta-visível.....	25
Análise por Espectrometria de Absorção Atômica.....	25
Análise por Difração de Raios X.....	25
Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	25
Análise por Ressonância Magnética Nuclear.....	25
Análise por Cromatografia Gasosa.....	26

RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
SISTEMA 2MgAl PRECIPITADO COM NaOH E CALCINADO.....	28
SISTEMAS MgAl, CaMgAl, BaMgAl E NbMgAl PRECIPITADOS COM URÉIA E CALCINADOS.....	34
CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS IMPREGNADOS EM SÍLICA.....	38
ATIVIDADE CATALÍTICA DOS MATERIAIS.....	42
CONCLUSÃO.....	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reações de transesterificação, superior, e esterificação, inferior, para obtenção de biodiesel.....	2
Figura 2: Interdisciplinaridade na síntese de catalisadores heterogêneos.....	5
Figura 3. Mecanismo da reação de transesterificação de triglicerídeos com catálise alcalina..	6
Figura 4. Mecanismo da reação de transesterificação de triglicerídeos com catálise ácida.....	7
Figura 5: Estrutura superficial de óxidos metálicos.....	9
Figura 6: Etapas de um processo típico de coprecipitação.....	22
Figura 7: Etapas de um processo típico de impregnação úmida.....	23
Figura 8: Espectro dos produtos reacionais da transesterificação com 91,9 % de ésteres metílicos.....	26
Figura 9: Difrátogramas dos materiais obtidos por coprecipitação de Mg e Al com NaOH. As identificações das fases presentes nestes difratogramas estão indicados pelos símbolos (*, +, -) e são atribuídos respectivamente a presença de MgO, MgAl ₂ O ₄ e de NaNO ₃	28
Figura 10: Espectros de UV-vis, superior, e de IV, inferior, dos materiais coprecipitados....	29
Figura 11: Difrátogramas de DRX, superior, dos materiais monometálicos como preparados e calcinados à 500 °C e, inferior, espectros de IV desses calcinados.....	32
Figura 12: Difrátogramas do material 2MgAl ₁₄ e aquele obtido sob mesmas condições porém com lavagem até pH neutro (2MgAl ₁₄ _Lavagem até pH neutro).....	33
Figura 13: Espectros de infravermelho dos materiais obtidos por coprecipitação.....	35
Figura 14: Difrátogramas dos materiais obtidos por coprecipitação. Onde - (MgO), @ (BaAl ₂ O ₄), + (MgAl ₂ O ₄), * (Ca(OH) ₂), x (CaO), θ (Nb ₂ O ₅), representam picos específicos de cada fase.....	36
Figura 15: Micrografia dos materiais Ca ₄ MgAl, superior, e 4MgAl, inferior em uma magnificação de 5000x.....	37

Figura 16: Difractogramas dos materiais de óxido de bário, esquerda, e óxido de cálcio, à direita, suportados em sílica. O símbolo = representa as difrações específicas da fase BaSiO ₃	39
Figura 17: Difractogramas dos materiais contendo de 5 a 35 % de Nb ₂ O ₅ suportado em sílica. O símbolo * representa os picos específicos da fase ortorrômbica de Nb ₂ O ₅	40
Figura 18: Espectros de IV dos materiais contendo 35 % de BaO, CaO e Nb ₂ O ₅ em sílica.....	41
Figura 19: Micrografia dos materiais 25BaO/SiO ₂ , à esquerda, e 35BaO/SiO ₂ , à direita, em magnificações de 5000x.....	41
Figura 20: Conversões atingidas em reações de transesterificação (5 h*, 30:1, 10 % catalisador, 180 °C), em azul e os resultados de ensaio de lixiviação em vermelho. *Para Ca4MgAl considerar 2 h de reação.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Alguns exemplos de catalisadores, condições reacionais e atividade.....	20
Tabela 2: Condições reacionais para os testes de transesterificação em sistema aberto.....	24
Tabela 3: Condições reacionais para os testes de transesterificação e esterificação em sistema fechado.....	24
Tabela 4: Atividade frente à reação de transesterificação dos materiais coprecipitados de Mg e Al em pH 14 e 8 na presença de NaOH e dos materiais monometálicos de Mg ou Al em pH 14.....	30
Tabela 5: Teor de metais nos produtos, em etapas de purificação, na alcoólise com 2MgAl_{14}	31
Tabela 6: Atividade catalítica dos materiais coprecipitados e impregnados para reações de esterificação ou transesterificação.....	42

ABREVIATURAS

PNPB - Programa Nacional para a Produção e Uso do Biodiesel

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

HDT – Hidrotalcita

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SZr – Zircônia Sulfatada

IV – Infravermelho

UV-Vis – Ultravioleta visível

ICSD – do inglês Inorganic Crystal Structure Database

GC – do inglês Gas Chromatography

FID – do inglês Flame Induction Detector

LQ – Limite de Quantificação

DRX – Difração de Raios X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

RESUMO

Neste trabalho foram estudados catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação e esterificação avaliando sua atividade catalítica. Sólidos impregnados em sílica e óxidos de hidrotalcita contendo cargas de Ba, Ca e Nb foram obtidos pelas técnicas de impregnação úmida e coprecipitação, respectivamente. NaOH e ureia foram utilizados como agente precipitantes na coprecipitação. A caracterização dos mesmos foi realizada através das técnicas tradicionais para o estado sólido, como Espectroscopia no Ultravioleta-visível (UV-vis), Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (IV), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O requerimento de um cuidado especial na remoção de sódio em sólidos coprecipitados com NaOH foi observado. Os materiais contendo 25 e 35 % de BaO sobre a SiO₂ apresentaram atividade para a reação de transesterificação, atingindo 93,5 e 87,0 % de conversão, respectivamente. No entanto, a presença de nitratos na análise de IV pode indicar uma tendência à lixiviação de espécies de Bário. O material obtido como Ca₄MgAl apresentou conversão de 97,9 % em biodiesel, porém, há uma significativa contribuição da catálise homogênea, cerca de 22 %.

ABSTRACT

In this work we were studied heterogeneous catalysts for the reaction of transesterification and esterification evaluating its catalytic activity. Solid impregnated silica and hydrotalcite oxides containing loads of Ba, Ca and Nb were obtained by wet impregnation and coprecipitation techniques, respectively. NaOH and urea was used as precipitating agent in the coprecipitation. The characterization of these was carried out using traditional techniques to solid, such as Spectroscopy Ultraviolet-visible (UV-vis) Spectroscopy Infrared Fourier Transform (IV), X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). An application for a special care in sodium removal on solid co-precipitated with NaOH was observed. Materials containing 25 and 35 % BaO on SiO₂ showed activity for the transesterification reaction, reaching 93,5 and 87,0 % conversion, respectively. However, the presence of nitrates in the IV analysis may indicate a tendency to leaching of barium species. The material obtained as Ca₄MgAl showed 97,9 % conversion into biodiesel, however, there is a significant contribution of homogeneous catalysis, about 22 %.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia da sociedade moderna é uma preocupação mundial, pois, apesar do petróleo ser uma fonte finita, atende à 80 % do consumo total ¹. Além da possibilidade da escassez, este elevado consumo de derivados do petróleo tem sido discutido devido também a outros fatores, como a oscilação do preço do barril e os danos ambientais, como as emissões de gases de efeito estufa ^{2,3}. Neste sentido, há um esforço mundial para a produção de combustíveis renováveis e, de preferência, utilizando “tecnologia verde”, que não agrida o meio ambiente e atenda aos anseios da população ⁴.

O biodiesel é um exemplo de biocombustível, e vem sendo inserido na matriz energética de diversos países ao redor do globo sendo misturado ao diesel fóssil ou utilizado na forma pura, pois seu uso não requer nenhuma modificação nos motores de ciclo diesel ^{5,6}. No Brasil, este biocombustível foi inserido na matriz energética em 2005. Paralelamente, o país lançou o Programa Nacional para Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) que, de maneira articulada, criou mecanismos de estímulo para toda a cadeia produtiva ⁷. Naquele ano, em caráter autorizativo, o biodiesel passou a ser adicionado ao diesel comercializado na proporção de até 2 % (B2). Em 2008, este teor tornou-se obrigatório e, gradativamente, foi sendo majorado até 7 % (B7), valor praticado desde novembro de 2014 ⁸. Em 2014, o Brasil foi o terceiro maior produtor mundial de biodiesel, atingindo aproximadamente 3.500.000 m³ ^{9,10}. No entanto, as usinas produtoras possuem muitos gargalos desde a logística até sistemas de gestão e, sendo assim, ainda necessitam de subsídios do governo federal para tornar o biodiesel economicamente competitivo ^{7,11}.

O biodiesel é definido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de origem vegetal ou animal, Figura 1, que atendam uma vasta lista de especificações prevista em Relatório Técnico ⁷. Em 2014, o Brasil utilizou como principal matéria-prima o óleo de soja, cerca de 75 %, sendo o restante outras matérias-primas que variam sua proporção dependendo da região e do período anual ⁹. Industrialmente, o biodiesel é obtido majoritariamente a partir da reação de transesterificação utilizando metilato de sódio como catalisador homogêneo em solução metanólica. Catalisadores homogêneos, sejam básicos como o metilato, ou ácidos como o sulfúrico são eficientes, mas são perdidos ao final da reação, aumentando o custo em insumos e na disposição de resíduos ^{12,13}.

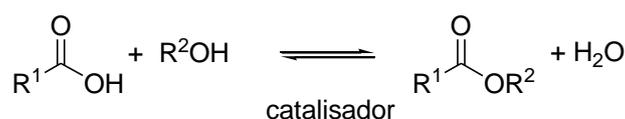
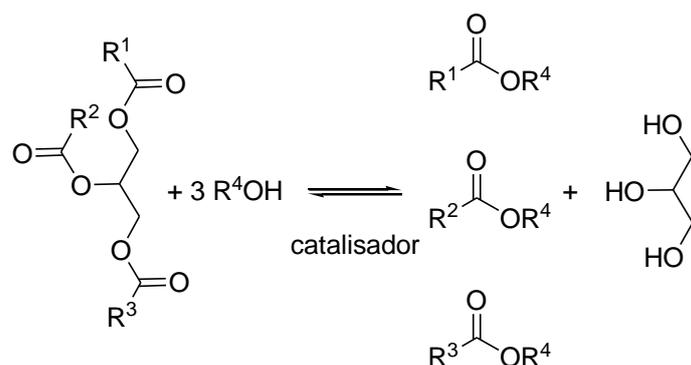


Figura 1: Reações de transesterificação, superior, e esterificação, inferior, para obtenção de biodiesel.

A transesterificação em meio homogêneo alcalino resulta em altas conversões em condições reacionais brandas. No entanto, a desvantagem deste processo é o requerimento de uma matéria-prima refinada, com baixo teor de impurezas tais como ácidos graxos, água e fosfolipídeos, pois estes podem resultar na saponificação reduzindo o rendimento e na formação de emulsões que dificultam a separação dos produtos. Por outro lado, a catálise ácida homogênea é mais robusta e não requer uma matéria-prima de alta qualidade, pois esta esterifica e transesterifica os materiais graxos, porém requer maior excesso do álcool sendo muitas vezes mais lenta que a catálise básica homogênea, além de, requerer maior investimento com a construção de reatores e outros materiais resistentes à corrosão. Ambos os processos geram um coproduto, o glicerol, com teores consideráveis de sais que dificultam a sua purificação e diminuem o valor de comercialização ^{6, 14, 15}.

Além dos catalisadores homogêneos clássicos, outras formas de obtenção de biodiesel são descritas na literatura tais como a catálise heterogênea e a enzimática e reações não catalíticas entre outras ¹². Normalmente, a primeira delas (heterogênea) é o tipo de processo desejável a nível industrial devido a sua robustez e a recuperação do catalisador, e nesse caso, pode ser empregada em matérias-primas não refinadas ou residuais. Os materiais encontrados na literatura para este fim são óxidos, derivados de hidróxidos duplos lamelares, zeólitas, resinas de troca iônica, heteropoliácidos e metais suportados ^{16, 17, 18}.

O desenvolvimento de processos e inovação na pesquisa em biodiesel envolve desde questões como a procura por matérias-primas alternativas, novos processos industriais e a utilização de coprodutos ¹⁹. Os catalisadores heterogêneos podem contribuir nessas três áreas, pois devido a sua característica reciclável, podem diminuir os custos de produção e melhorar a seletividade dos processos de transesterificação e esterificação com etapas simultâneas. O uso de catalisadores heterogêneos também pode auxiliar em processos que empregam matérias-primas de menor valor agregado, uma vez que a fonte graxa sozinha corresponde por aproximadamente 75 % dos custos do produto. O emprego desse tipo de catalisador facilita a separação de produtos e materiais de partida. Além disso, isolados com maior pureza, os produtos têm o valor aumentado ^{2, 19}.

Desta forma é de grande importância o desenvolvimento de um catalisador heterogêneo que tenha alta estabilidade química para permitir o reuso do mesmo e diminuir os custos de produção. Outro apelo pelo uso de catalisadores heterogêneos é a possibilidade de produzir um biodiesel mais “verde”, pois este tipo de processo pode gerar menor quantidade de efluentes/rejeitos nas etapas de refino da matéria-prima e também em etapas de purificação dos produtos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver catalisadores heterogêneos para os processos de produção de biodiesel.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilizar os metais Ca, Ba e Nb como precursores de fases ativas para catalisadores heterogêneos;
- Utilizar a Sílica Gel Merck 60 como suporte para as fases ativas;
- Sintetizar sólidos com propriedades catalíticas a partir da coprecipitação em pH constante;
- Utilizar NaOH e Ureia como agentes precipitantes;
- Sintetizar sólidos com propriedades catalíticas a partir da impregnação úmida;
- Caracterizar os diferentes materiais com as técnicas de IV, UV-vis, DRX e MEV;
- Avaliar a atividade catalítica dos sólidos obtidos como catalisadores heterogêneos para reações de transesterificação e esterificação a partir de óleos vegetais e derivados.
- Avaliar a atividade catalítica dos sólidos obtidos como catalisadores heterogêneos para reações em sistema aberto e fechado;
- Avaliar a estabilidade/lixiviação dos sólidos com atividade catalítica.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A CATÁLISE E A TRANSESTERIFICAÇÃO

A catálise é a ciência que estuda o fenômeno de aceleração da velocidade das reações por pequenas quantidades de uma substância, que não é consumida no processo. Esta substância altera a cinética reacional, mas não altera o equilíbrio termodinâmico. Há dois processos de catálise, o homogêneo no qual os reagentes e o catalisador estão na mesma fase e o heterogêneo, no qual os reagentes normalmente são líquidos ou gases e o catalisador é um sólido. Ainda que o catalisador possa ser recuperado, ele tem um tempo de uso finito devido às mudanças de sua estrutura ou a formação de produtos paralelos que levam a sua desativação. Este material pode ser reativado ou até mesmo substituído^{20, 21}.

A cinética na catálise heterogênea tem como base a reação nos sítios ativos do catalisador, *e.g.* defeitos, da superfície do material em várias etapas. De um modo geral, um reagente ou mais são adsorvidos na superfície do catalisador (quimissorção), seguido de um rearranjo das ligações (reação) e dessorção dos produtos. Caso o material seja poroso, etapas de transporte de massa são adicionadas ao mecanismo, envolvendo a difusão dos reagentes sobre a superfície do catalisador e, após, para dentro dos seus poros, além da difusão dos produtos para a corrente do fluido. Uma dessas etapas será a limitante e determinará a velocidade da reação²².

Um catalisador heterogêneo ideal tem que possuir propriedades de desempenho como elevadas estabilidade, seletividade e atividade catalítica, estruturais, como área superficial e porosidade regulares, físicas, como altas condutividade térmica e resistência mecânica e também químicas, como a tolerância a venenos e à temperatura. Outras duas características irão definir a viabilidade ou não do material que são o custo e a regenerabilidade. Esta última de suma importância, pois com o passar do tempo de uso a atividade e a seletividade tendem a diminuir²³.

O projeto do catalisador é uma etapa chave, pois aqui é definida a fase ativa levando em consideração as propriedades ideais e as condições reacionais da aplicação, o sucesso do projeto depende dessas definições. Os aspectos do desenvolvimento e aplicação de um catalisador passam por técnicas de preparação, caracterização química, caracterização físico-química e estrutura morfológica tendo elevada interdisciplinaridade com a química inorgânica, engenharia química, física e ciência dos materiais, Figura 2²⁴.

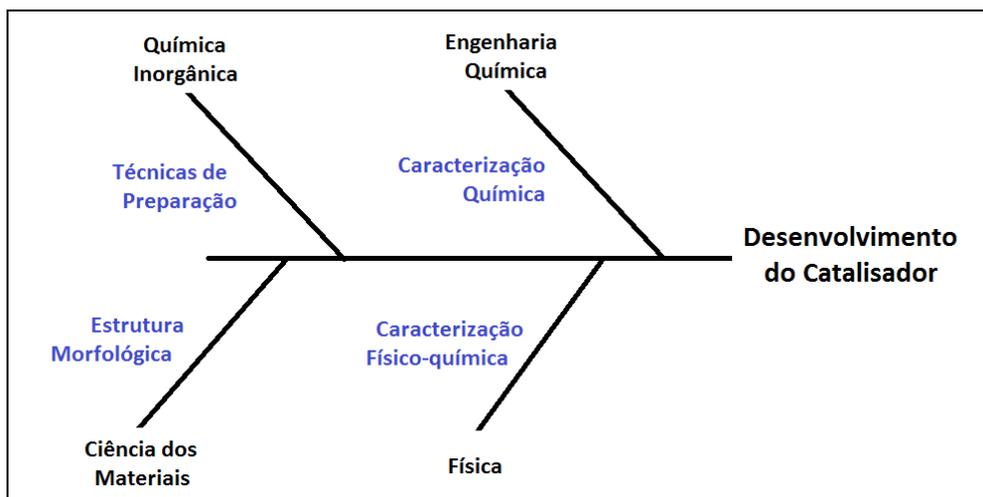


Figura 2: Interdisciplinaridade na síntese de catalisadores heterogêneos.

A diversidade de catalisadores heterogêneos largamente estudados se deve principalmente à variedade de métodos de obtenção destes materiais. Os óxidos usados como catalisadores mássicos (*bulk*) podem ser obtidos pela simples calcinação de seus precursores, nitratos, carbonatos ou hidrotalcitas. As hidrotalcitas ou hidróxidos duplos lamelares, por exemplo, podem ser obtidos pelo método do sal-óxido, por coprecipitação ou precipitação de dois metais ou mais. Neste último caso, as variáveis de síntese que influenciam as propriedades dos materiais são o pH, a temperatura, o agente precipitante, o solvente, o tempo de envelhecimento, os aditivos, a sequência de mistura, os ânions utilizados, a composição da solução reacional e sua supersaturação^{18, 25}.

Catalisadores suportados, por sua vez, são definidos como a dispersão de uma fase ativa em um suporte que pode ser ativo ou inerte. A dispersão da fase ativa pode ser realizada pelo processo de impregnação úmida, na qual uma solução precursora da fase ativa é deixada em contato com o sólido que serve de suporte ou pela impregnação incipiente (à seco) na qual uma quantidade de solução precursora, menor ou igual ao volume dos poros do sólido suporte, é utilizada. Ambas recebem tratamentos térmicos após a remoção do solvente. Outros métodos alternativos são usados para a obtenção de materiais catalíticos e etapas de tratamento térmico são importantes para a formação dos sítios ativos, sejam eles metálicos (em atmosfera de N₂) ou óxidos (com ar ambiente)^{25, 26}.

Na transesterificação ou alcoólise, a matéria-prima constituída majoritariamente por triglicerídeos, reage na presença de catalisadores (ácidos ou básicos) com monoálcoois de cadeias curtas, numa estequiometria de 1 mol de triglicerídeo para 3 mol de álcool. O resultado são 3 mol de ésteres e 1 mol de glicerol. Essa mistura de ésteres é formada após três

reações consecutivas e reversíveis tendo monoglicerídeos e diglicerídeos como intermediários. No entanto, devido à reversibilidade, um excesso de álcool é necessário para deslocar o equilíbrio para produtos, de acordo com o Princípio de L^e Chatelier. Esse excesso depende das condições de síntese, tais como catalisador e temperatura e, do álcool utilizado ^{27, 28, 29}.

A transesterificação de triglicerídeos sob catálise alcalina está representada na Figura 3 e é marcada por quatro etapas. Primeiramente, a base reage com o álcool formando o íon alcóxido. Em seguida, ocorre o ataque ao carbono carbonílico do triacilglicerol, seguido da eliminação da base conjugada e a formação do éster (etapa 3). Por fim, são realizadas a regeneração do catalisador e a formação do diacilglicerol (etapa 4). Este ciclo reacional se repete gerando o monoacilglicerol que também sofre a transesterificação, resultando em um total de 3 mol de ésteres graxos e 1 mol de glicerol ^{30, 31, 32}.

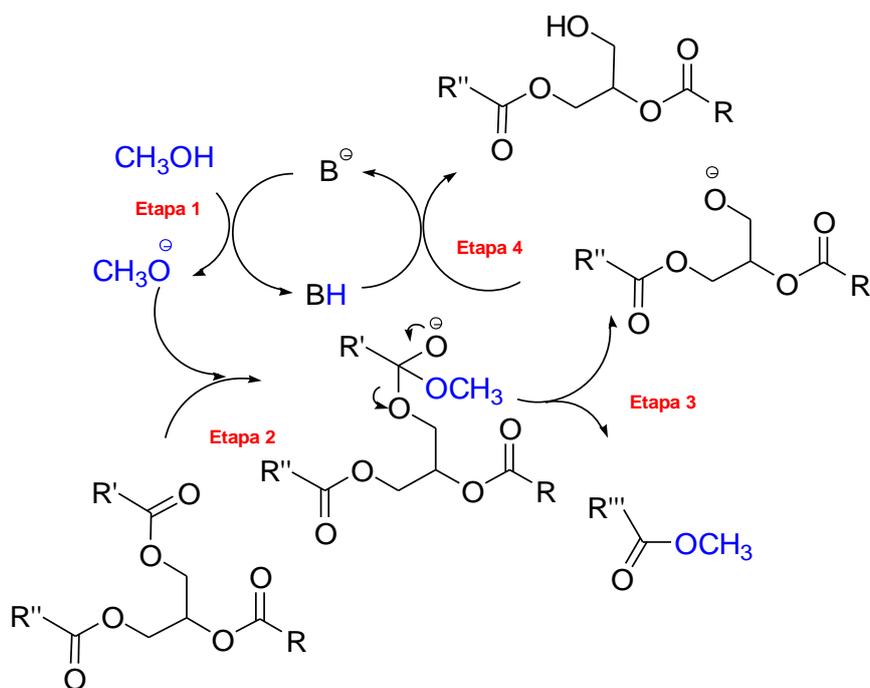


Figura 3. Mecanismo da reação de transesterificação de triglicerídeos com catálise alcalina ^{30, 32}.

Na catálise ácida, Figura 4, um grupo carbonílico do triacilglicerol é ativado pelo catalisador, e, em seguida, sofre a adição nucleofílica do álcool (etapa 2). Na etapa 3, o rearranjo do intermediário tetraédrico estabiliza o grupo de saída.

Na etapa seguinte, o éster graxo é formado juntamente com o diacilglicerol. A última etapa regenera o catalisador ^{30, 31}. Assim, a reação ocorre consecutivamente, igualmente à catálise básica, formando o glicerol e mais dois ésteres graxos.

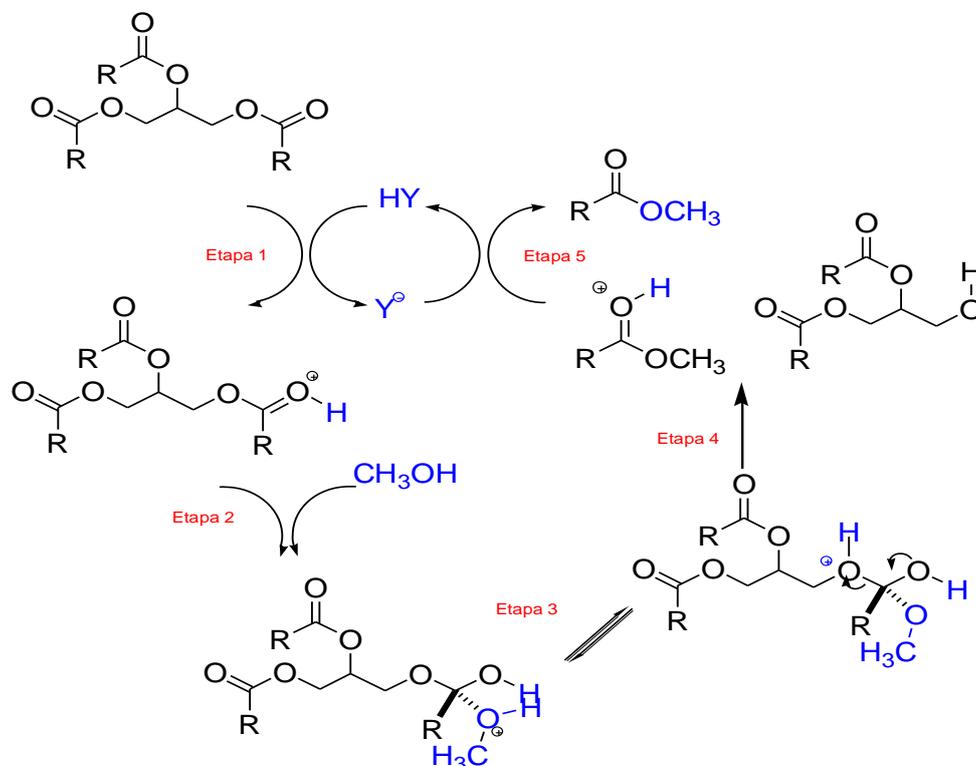


Figura 4. Mecanismo da reação de transesterificação de triglicerídeos com catálise ácida ^{31, 32}.

Utilizando catalisadores homogêneos, várias proporções de álcool para triglicerídeo foram estudadas na reação de transesterificação sendo que, resultados com alta conversão foram obtidos a partir de uma razão de 6:1 (molar). Porém, um excesso de álcool traz desvantagens como a maior solubilidade da glicerina dificultando a separação. Neste caso, a temperatura da reação tipicamente é utilizada abaixo do ponto de ebulição do álcool para minimizar a evaporação, maximizando a disponibilidade deste reagente ^{30, 33, 34}.

Na catálise heterogênea, condições mais severas normalmente são requeridas para favorecer a reação. À alta temperatura, em sistema fechado, a densidade do álcool aumenta devido ao aumento de pressão e, isto leva a um aumento na concentração de álcool por volume, lei da ação das massas. Outra contribuição é a proximidade do contato das moléculas do álcool e triglicerídeo à alta pressão, causadas pelo aumento da solubilidade. No entanto, deve-se ter o cuidado com o uso de condições extremas, pois pode ocorrer a decomposição térmica das cadeias insaturadas dos materiais graxos ^{16, 35, 36}.

A síntese de biodiesel com catalisadores heterogêneos ocorre com um sistema trifásico metanol-sólido-triglicerídeo, este princípio torna a reação mais lenta devido à resistência a difusão e a transferência de massa, esse problema pode ser resolvido com o aumento da temperatura reacional³⁷. No entanto, no caso de materiais porosos ou suportados, deve ser levado em consideração também o tamanho das moléculas que participam da reação, tendo como exemplo o triglicerídeo (2,9-5,0 nm), ácido oleico (~ 2 nm), oleato de metila (~ 2,5 nm) e glicerol (~ 0,6 nm)^{38, 39, 40}.

Apesar das dificuldades em se obter um catalisador para biodiesel que seja estável e competitivo, pode-se citar dois materiais que foram empregados em escala industrial com sucesso. O primeiro deles, o espinélio aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$), foi desenvolvido pelo Instituto Francês do Petróleo e aplicado em uma planta de transesterificação com capacidade instalada de 160.000 t/ano^{41, 42}. O outro material utilizado para a síntese de biodiesel é o ácido nióbio, $Nb_2O_5 \cdot H_2O$, utilizado para a esterificação de ácidos graxos do óleo de Palma. Este material foi desenvolvido por Aranda *et al.* da UFRJ-Brasil e este processo foi empregado em 2005 em uma planta industrial de 12.000 t/ano^{43, 44}.

SÓLIDOS UTILIZADOS NA SÍNTESE DE BIODIESEL

Óxidos de Metais Alcalino Terrosos

Há inúmeros trabalhos na literatura aplicando óxidos de metais alcalino terrosos na síntese de biodiesel e a atividade catalítica destes materiais pode ser atribuída aos pares M^{2+} e O^{2-} que estão em diferentes ambientes de coordenação e, a força básica, que dependem de defeitos de baixa coordenação ou sítios de cantos e bordas⁴⁵. A atividade e seletividade dos óxidos metálicos tem relação direta com a sua natureza e características morfológicas (forma, tamanho e área específica) sendo esses fatores críticos. Nesse sentido, a atividade catalítica pode ser alterada na etapa de tratamento térmico de síntese desses materiais, pois altera a morfologia do sólido em processos de sinterização⁴⁶.

Na metanólise, os cátions possuem acidez de Lewis comportando-se como aceitadores de elétrons, enquanto os ânions são aceptores de prótons, agindo como bases de Bronsted, figura 5, e assim, promovem a adsorção de álcool e a formação de íons alcóxidos que reagirão com os triacilgliceróis para produzir ésteres⁴⁷. No entanto, somente nesses últimos anos foi dada maior importância às avaliações de reuso e estabilidade deste tipo de catalisador, investigando assim, a contribuição da catálise homogênea¹³. Por outro lado, a legislação

limita alguns metais como Na, K, Ca e Mg no biodiesel, o que pode tornar o processo de lavagem do biocombustível mais oneroso, caso ocorra a lixiviação do catalisador que contenha estes metais ⁴⁸.



Figura 5: Estrutura superficial de óxidos metálicos.

Em seu estudo, Patil *et al.* utilizaram CaO, SrO, MgO e BaO em sínteses comparativas de biodiesel a partir de óleo de *Camelina sativa*. Os sólidos foram caracterizados apresentando área específica de 10,2 e 5,1 m² g⁻¹ para MgO e CaO e, de 0,076 e 0,064 m² g⁻¹ para o BaO e o SrO, respectivamente. Apesar de, os dois últimos apresentarem menor área específica, a força básica e a atividade catalítica são superiores às dos dois primeiros. Nas mesmas condições de síntese, entradas 1 a 4 da Tabela 1 (página 21), o BaO e SrO levaram a uma conversão do óleo em biodiesel em torno de 80 % e o MgO e o CaO aproximadamente 20 e 30 %, respectivamente. Previamente à adição do triglicerídeo, o catalisador foi misturado ao álcool e mantido em agitação por 10 min para ativação. Nenhuma síntese com reuso dos sólidos foi realizada ³⁷. Outros estudos apontam para uma ordem de atividade catalítica de BaO>SrO>CaO>MgO com conversões similares ^{49, 50, 51}.

Em outro estudo, Lee *et al.* testaram o reuso do SrO e do CaO utilizando óleo de pinhão-mansão em condições brandas. Ambos tiveram redução da atividade catalítica do primeiro uso, 84 e 82 %, para o terceiro ciclo quando foi obtida uma conversão de 77 e 73 %, respectivamente. Uma explicação para tal fato se deve ao envenenamento da fase ativa pela adsorção de moléculas polares, tais como H₂O e CO₂ e aos produtos da reação (glicerol, biodiesel, sabões, etc) requerendo assim lavagens extras e tratamento térmico para recuperação do material ⁵². Adicionalmente, em outro trabalho foi comprovado que CaO possui maior atividade catalítica que Ca(OH)₂ e CaCO₃, obtendo 93, 12 e 0 % de ésteres,

respectivamente. Fases adicionais podem ser formadas a partir do envenenamento do CaO pela exposição ao ar⁵³.

Ensaio de transesterificação com BaO, CaO e MgO foram realizados em alta temperatura convertendo 95, 75 e 66 % do óleo em biodiesel dentro de 15, 30 e 120 minutos, respectivamente. Estas reações foram realizadas à 215 °C e, para o BaO e o CaO, houve uma diminuição do biodiesel produzido com o decorrer do tempo, que foi atribuído ao craqueamento dos ésteres metílicos formados⁵¹.

Mootabadi *et al.* produziram biodiesel assistido por ultrassom utilizando BaO, SrO e CaO. Esta tecnologia tem a característica de aumentar drasticamente a área interfacial e melhorar a transferência de massa, devido à formação de pequenas gotículas das fases reacionais. De fato, comparando com a agitação mecânica, a conversão foi de 67,3 para 95,2 % (BaO), de 48,2 para 95,2 % (SrO) e de 5,5 para 77,3 % (CaO). Ensaio de reuso foram realizados nestes sólidos e houve uma redução de rendimento quando o sólido foi reutilizado. Desta forma, os autores investigaram a lixiviação dos óxidos nos produtos reacionais e, as determinações por espectrometria de absorção atômica apontaram um teor de dissolução de 13,9 % (BaO), 0,81 % (SrO) e 0,04 % (CaO). Esta dissolução é apontada como a responsável pela redução da atividade catalítica no reuso dos catalisadores⁵⁰.

Além dos métodos clássicos de obtenção de CaO, por tratamento térmico de precursores tais como nitratos ou carbonatos, o uso de fontes residuais de cálcio tem sido investigada, o que torna esta alternativa barata e ambientalmente atrativa. Sirisomboonchai *et al.* usaram casca de molusco calcinadas como catalisador para transesterificação. Em uma temperatura de calcinação ótima, 1000 °C, este material levou a uma conversão de 86 % em biodiesel sendo mais ativo que o CaO comercial. Isto pode ser atribuído a maior área específica e também à contribuição de outros óxidos metálicos que encontram-se em menor proporção. No entanto, este material também não é estável, pois houve uma diminuição de 23 % no rendimento após 5 ciclos de uso⁵⁴. Outros trabalhos similares são encontrados na literatura utilizando cascas de ostras⁵⁵, carangueijo⁵⁶, ovos⁵⁷, moluscos⁵⁸ e conchas de mariscos⁵⁹ obtendo altos rendimentos em reações de transesterificação. A composição de uma mistura de cascas de carangueijos e berbigões calcinadas foi determinada tendo como principais constituintes CaO (96,9 %), MgO (2,5 %), SiO₂ (0,3 %) e Al₂O₃ (0,1 %) ⁶⁰.

Na produção de óleo de palma, oleaginosa com maior produção de óleo no mundo, cerca de 6 % do fruto em massa torna-se resíduo. Este é incinerado para gerar energia e as

cinzas são dispostas em aterros. Em estudo recente, Bazargan *et al.* caracterizaram estas cinzas e as utilizaram para a síntese de biodiesel encontrando uma conversão idêntica ao CaO comercial, cerca de 93 %. Dentre os metais presentes no material foram elencados Ca (50,6 %), Si (16,7 %), K (9,5 %), Fe (7,6 %), Al (6,4 %), P (4,4 %), Mg (3,1 %) e S (0,8 %). Os ensaios de lixiviação revelaram que nenhuma contribuição da catálise homogênea foi encontrado, o que vai ao encontro com o estudo de Granados *et al.* que mostra que a lixiviação/contribuição da catálise homogênea ocorre somente quando teores menores que 1 % de catalisador em relação ao óleo são utilizados ^{61, 62}.

A solubilidade parcial do CaO é normalmente associada à formação de dialcóxidos de cálcio ^{63, 64}. Metóxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$, foi sintetizado a partir da dissolução de CaO em metanol, formando uma lama. Este material foi utilizado como catalisador heterogêneo, sendo separado por centrifugação e, reutilizado por vinte vezes mostrando boa estabilidade com desempenho próximo à dos catalisadores homogêneos tradicionais. Adicionalmente, a análise de termogravimetria mostrou que este composto é estável em temperaturas inferiores a 270 °C ⁶⁵.

Outros materiais têm sido estudados devido à lixiviação do CaO, dentre estes estão o gliceróxido e o glicerolato de cálcio, de fórmula $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ e $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)$ respectivamente ^{66, 67}. O primeiro é obtido a partir da reação de CaO com o glicerol tendo a estrutura de um tetrâmero ($\text{Ca}_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_8$) ligado por um complexo de ligações de hidrogênio. Já o segundo material, mostra uma célula unitária ortorrômbica e é sintetizado pela reação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com glicerol. Conversões de 99 % na metanólise foram obtidas para o CaO calcinado recentemente, seguida de 83,4 % para o gliceróxido de cálcio e 29,9 % para o glicerolato de cálcio. Ambos os materiais perdem mais da metade da atividade catalítica após quinze dias de exposição ao ar ⁶⁷.

Óxidos de Metais Alcalinos Terrosos Mistos ou Suportados

O objetivo de ancorar uma fase ativa em um suporte é a possibilidade de aumentar sua área específica, sua estabilidade, a força e o número de sítios ativos, a porosidade e, desta forma, melhorar a sua eficiência e reduzir custos com o catalisador ^{36, 68}. Dentre outros fatores de preparação, a escolha do suporte e as etapas de secagem e calcinação são muito importantes na preparação do catalisador, pois afetam diretamente as características morfológicas do material ⁶⁹.

Da mesma forma que há uma grande variedade de exemplos na literatura apontando a atividade catalítica de óxidos alcalino terrosos para a reação de transesterificação, também há uma quantidade significativa de trabalhos suportando ou dopando sólidos alcalino terrosos para o mesmo fim ^{70, 71}. As metodologias usadas são as mais variadas possíveis, tendo como exemplo, a impregnação a seco, o processo sol-gel e a precipitação. Suportes tais como ZnO, ZrO₂, SiO₂ e Al₂O₃ são utilizados constantemente ^{72, 73}.

O sistema SrAl₂O₄ foi estudado por Mierczynski *et al.* sendo obtido a partir da coprecipitação de seus respectivos nitratos (Sr/Al = 0,5) com solução de amônia e, posteriormente, sendo tratado termicamente. A conversão ótima em ésteres metílicos foi de 86 % (óleo:metanol = 6:1, 1 h a 160 °C e 50 bar) utilizando o material calcinado por 4 h à 900 °C. A caracterização dos materiais obtidos aponta uma diminuição da área específica com o aumento da temperatura de calcinação, no entanto, o maior tamanho de poros foi obtido com o sólido que apresentou maior atividade, tendo 4,9 nm. Neste material, a estrutura majoritária foi a do espinélio SrAl₂O₄, 79 % em massa, esta mesma fase foi apontada como limitante da passagem de íons de estrôncio para os produtos reacionais, pelo aumento da propriedade de sorção do metanol e também pelo aumento da basicidade ⁷⁴. Este mesmo grupo de pesquisadores usou este material em posterior impregnação de 10 % de Ca, Ba, Sr e Mg em cada catalisador. A maior conversão em biodiesel foi obtida com o material 10 % Sr/(SrO)(Al₂O₃) e foi atribuída à composição das fases, menor alcalinidade total e maior estabilidade frente aos outros materiais ⁷².

Sólidos contendo bário impregnado sobre ZnO, tratados termicamente em diferentes temperaturas, foram utilizados na síntese de biodiesel. Conversões acima de 95,2 % de ésteres metílicos foram obtidos com Ba-ZnO calcinado a 600 °C. A temperatura de calcinação afeta diretamente a propriedade básica do material, sendo esta reduzida acima de 600 °C. Esta diminuição foi apontada pela formação da fase BaZnO₂ e também pela diminuição da área específica. A reutilização deste material mostrou uma queda significativa na conversão, os autores indicam essa diferença entre os usos do sólidos devido à possível lixiviação de espécies de bário ⁷⁵. Em estudo similar, CaO, obtido pela calcinação de resíduos de molusco, foi dopado com BaO e este material foi tratado termicamente à 900 °C. Na condição otimizada, houve uma conversão completa, porém, após 4 ciclos a conversão sofre uma queda de 40 %, a qual foi atribuída à perda dos sítios ativos e deposição dos produtos sobre a superfície do material ⁷⁶.

Óxidos mistos de CaO/Nb₂O₅ foram obtidos pelo método convencional do estado sólido, no qual a temperatura de calcinação foi relacionada com às propriedades do sólido obtido e sua atividade. Uma temperatura de calcinação ótima de 600 °C foi encontrada levando à conversão de 98 % do triglicerídeo em biodiesel. Tratamentos térmicos inferiores à 600 °C levam a menores conversões devido à presença de carbonatos e hidróxidos de cálcio que diminuem a área específica e a basicidade total. Do contrário, a calcinação acima de 600 °C, leva a conversões menores devido à sinterização dos cristais finos formando aglomerados⁷⁷. Em outro trabalho, CaO/ZnO foram obtidos em nanocamadas levando à altas conversões. O estudo morfológico indicou que esta alta atividade é alcançada devido aos majoritários planos 002 e 0002 de CaO e ZnO, que são sítios ativos de O²⁻ favoráveis à reação⁷⁸.

A etanolise de óleo vegetal foi conduzida por *Li et al.* a 220 °C com três tipos de sílica mesoporosas (SBA-15, MCM-41 e KIT-6) suportando MgO em uma proporção de Si:Mg igual a 1:1. A maior conversão foi de 96 % utilizando a impregnação sobre SBA-15. Os autores não indicam um fator predominante para tal conversão, mas sim o conjunto de propriedades do material. A atividade catalítica foi correlacionada com a disponibilidade de espécies MgO na superfície e, que influencia nas propriedades físicas do material. A natureza do precursor (nitrato ou acetato) apresenta pouca influência na eficiência do catalisador. O sólido MgO/SBA-15 sintetizado por recobrimento *in situ* teve menor atividade catalítica do que aquele obtido por impregnação úmida, o que foi atribuído as suas propriedades morfológicas (maior área específica e maiores volume e tamanho de poros)⁷⁹.

A sílica é um suporte que tem sido apontada por aumentar a estabilidade à dissolução da fase ativa. Albuquerque *et al.* utilizaram três tipos de sílica (SBA-15, MCM-41 e sílica ativada) como suporte de CaO na reação de transesterificação de metanol com butirato de etila. Eles identificaram que a temperatura de calcinação a 800 °C é necessária para transformar o Ca(OH)₂ e o CaCO₃ na fase cúbica de CaO e que o SBA-15 produz materiais com maior performance pois é mais resistente a alta temperatura de calcinação que os demais. A condição ótima foi utilizada na metanolise de óleo de girassol atingindo uma conversão de 95 % depois usando 14 % CaO/SBA-15⁸⁰.

Em estudo recente, Witoon *et al.* prepararam sílica unimodal (U) e bimodal (B), utilizando quitosana como modelo, com o intuito de aumentar a difusão dos triglicerídeos nos poros e facilitar o acesso ao CaO suportado impregnado em cargas de 10 a 50 %. O diâmetro médio de poros encontrado para a sílica U foi de 12,2 nm e para a sílica B de 12,2 (mesoporo)

e 124 nm (macroporo). Testes catalíticos conduzidos com estes materiais a 60 °C, razão MeOH:óleo de 12:1, 5 % de catalisador e 6 h revelaram que há um ligeiro aumento na conversão quando teores abaixo de 30 % de CaO para a sílica B são utilizados. Cargas da fase ativa acima deste valor possuem resultados idênticos com teor de biodiesel acima de 90 % para ambos os materiais, com sílica U e B, comprovando que não houve melhora significativa com o aumento da difusão pela inserção de macroporos. Estes materiais foram peletizados, reutilizados e o teor de CaO foi monitorado por fluorescência de raio-X. Todos sofreram redução de carga da fase ativa. O material mais estável foi aquele contendo 50 % CaO em sílica B com tamanho entre 250-420 nm contendo mais de 42 % de óxido após o quinto ciclo de uso ⁸¹.

O Al₂O₃ também tem sido empregado como suporte de CaO e MgO em reações de transesterificação. Aqui os materiais foram obtidos pelo método sol-gel e o sólido mais ativo foi aquele contendo 80 % de CaO sobre o suporte, convertendo 97,5 % de triglicerídeo em biodiesel. Este material foi reutilizado e não mostrou decréscimo na conversão. A atividade foi correlacionada com a densidade e basicidade do sólido e não com o tamanho dos cristais de CaO em Al₂O₃ ⁸². Outro estudo, usando a metodologia de impregnação úmida, revela que a carga da fase ativa e a temperatura de calcinação como parâmetros chave para se obter alta atividade no sólido. As condições ótimas obtidas foram de 100,5 % de carga de CaO e temperatura de calcinação de 718 °C com reuso do material sem haver qualquer lixiviação ⁸³. Em estudo similar foi detectado a formação do complexo de CaO-glicerol por espectroscopia de RMN-¹³C ⁸⁴.

Óxidos de Hidrotalcitas

As hidrotalcitas (HDT), hidróxidos duplo lamelares ou compostos tipo brucita são argilas de ocorrência natural e que são constituídas por camadas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio intercaladas por ânions carbonato possuem fórmula geral $[M^{2+}_1 \cdot xM^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{m-})_{x/m \cdot n}H_2O$, onde M representa os cátions divalentes ou trivalentes e A representa o ânion intercalado. Estes materiais podem ser facilmente sintetizados em laboratório e uma grande variedade de materiais obtidos com sucesso com diferentes cátions di, tri e tetravalentes e ânions são reportados na literatura descrevendo o seu uso para a síntese de biodiesel. Os difratogramas destes materiais apresentam normalmente dois picos característicos abaixo do ângulo 30 (2θ). As aplicações destes materiais são as mais diversas,

podendo ser empregadas como adsorventes, aditivos para polímeros e inúmeras utilizações como catalisadores, ou, ainda, como suportes ou precursores destes últimos ^{85, 86}.

O tratamento térmico destes materiais possui diferentes etapas que irão influenciar na morfologia final do sólido. A calcinação em temperaturas intermediárias leva a sólidos com grande número de sítios básicos e elevada área específica devido à formação de canais e poros pela remoção de água e CO₂, propriedades interessantes para um catalisador. A primeira etapa é a desidratação (100-250 °C) que leva a uma redução do espaçamento basal, seguida da desidroxilação (350-450 °C) e descarbonatação (420-470 °) com colapso da estrutura lamelar. Abaixo de 600 °C tem sido possível verificar o efeito memória deste sólido com a recuperação da estrutura lamelar quando em contato com solução aquosa. Acima de 700 °C o sólido se torna multifásico com aparecimento de espinélios. A temperatura em cada etapa do tratamento térmico varia conforme a natureza dos cátions e ânions empregados ^{85,86, 87}.

Em recente estudo, óxidos mistos calcinados à 450 °C foram obtidos a partir de hidrotalcitas com uma razão de Mg/Al entre 1,8 a 7,2. O teor de biodiesel encontrado foi proporcional ao aumento da razão Mg/Al, variações nas conversões são mais significativas quando a razão aumenta até 3,7, após isto, a taxa de aumento de conversão diminui. Avaliando às propriedades dos materiais, frente ao aumento da razão Mg/Al, foi observado uma diminuição dos sítios básicos, um aumento na área específica e um aumento no tamanho dos cristais de MgO, sendo o MgO a única fase identificada por DRX nestes materiais. O maior teor de éster, 78 %, foi obtido na transesterificação à 117 °C com o catalisador tendo basicidade de ~124 μmol de CO₂ g⁻¹, tamanho de cristalitos de MgO de ~6,5 nm e área específica de ~211 m² g⁻¹. Testes de lixiviação destes materiais foram conduzidos e, no biodiesel obtido, foi encontrado para todos os materiais teores < 4 mg kg⁻¹ de Na (tendo como precursor Na₂CO₃ e NaOH, agentes precipitantes). O teor relativo de todo o Mg utilizado na reação e lixiviado ficou entre 0,03-0,98 %. Segundo os autores, estes valores não contribuem na atividade catalítica obtida em cada material ⁸⁸. Estudos semelhantes foram realizados encontrando propriedades distintas com relação às variáveis de síntese e que poderiam ser correlacionadas com a atividade catalítica ^{89,90}.

Aranda *et al.* investigaram a atividade de hidrotalcitas calcinadas, entrada 5 tabela 1, com razões de Mg/Al de 3, 4 e 5/1 em diferentes condições de transesterificação. A maior conversão foi obtida à 230 °C produzindo 90,7 % de éster com o material de 3Mg/Al calcinado à 200 °C. Nestas condições, uma síntese sem catalisador produziu 16,6 % de

biodiesel. No reuso deste material, o segundo e terceiro ciclos resultaram em conversões em torno de 64 %. A atenuação da atividade foi atribuída à desativação dos sítios básicos fortes e os autores atribuíram a atividade observada aos sítios de baixa e média basicidade. Da mesma forma, eles investigaram o uso de óleo refinado e outro com 9,5 % de acidez para o material 3Mg/Al calcinado à 400 °C obtendo 95 e 85 % respectivamente. A conversão dos ácidos graxos foi observada para o óleo ácido, restando 1 % de acidez após a reação, e foi atribuída aos sítios ácidos de Lewis produzidos na calcinação ⁹¹. Na literatura, é descrito que a temperaturas de transesterificação em torno de 100 °C somente há a atividade de sítios básicos fortes, enquanto que, a 180 °C sítios de força média também atuam na reação ⁹².

O uso de hidrotalcita comercial, calcinada a 400 °C, na transesterificação foi testada por Di Serio *et al.* em autoclave e posteriormente em sistema contínuo. Foi observada uma diminuição 38 % na conversão após 50 h de operação em sistema contínuo a 220 °C (55 bar). A recuperação da atividade não foi atingida com lavagens do sólido com metanol, mas sim quando a acetona foi empregada ⁹³. Outros sistemas do tipo hidrotalcita têm sido investigadas para a síntese de biodiesel com o objetivo de aumentar a atividade catalítica, sistemas intercalando ou substituindo Mg (na relação Mg-Al) por outros metais, tais como Fe, Ni, Ca tem sido investigados. No entanto, a estabilidade dos sistemas não foi comprovado ^{94, 95, 96}. Um dos problemas apontados na síntese tradicional das hidrotalcitas é a contaminação por Na ou K, proveniente dos agentes precipitantes, que podem levar há uma contribuição homogênea na atividade catalítica e ainda contaminar o biodiesel final ⁹⁷.

Uma forma de precipitar homoganeamente o material e obter partículas monodispersas sem nenhum contaminante metálico é utilizar os agentes precipitantes pelo método de hidrólise da ureia, reação 1. Neste, o pH torna-se homogêneo durante a hidrólise a quente da ureia e, outra vantagem é que não há nenhuma contaminação por qualquer metal ⁹⁸.



Um amplo estudo do efeito da razão [ureia]/[NO₃⁻] na síntese de hidrotalcitas do tipo Mg/Al (com razão 4,0) e, a influência do teor de água e de ácidos graxos na matéria-prima foi realizado por Zeng *et al.*. Eles identificaram que a partir de uma razão [ureia]/[NO₃⁻] maior que 4 as maiores conversões para transesterificação foram obtidas, cerca de 94 % em biodiesel em condições brandas de reação, entrada 6 da tabela 1. A conversão diminui drasticamente quando teores de ácidos graxos acima de 3 % estão presentes na matéria-prima. Da mesma forma, teores de água no óleo acima de 2 % levam há um impacto negativo na

atividade do catalisador. Por fim, o material com melhor desempenho, obtido com razão [ureia]/[NO₃⁻] igual a 4, foi reutilizado por cinco vezes sofrendo ligeira desativação, cerca de 4 %⁹⁹. Em outro artigo, hidrotalcitas sintetizadas pelo método tradicional, coprecipitação com NaOH e Na₂CO₃, e pelo método de hidrólise da ureia foram comparados, onde, os materiais obtidos pelo método da ureia obtiveram rendimentos maiores¹⁰⁰.

Uma forma investigada para diminuir a lixiviação de CaO foi a impregnação com (CaNO₃)₂.4H₂O sobre hidrotalcita 5Mg/Al, estes materiais foram empregados na transesterificação de acetato de metila com etanol após serem calcinados à 600 °C. Os autores encontraram uma conversão proporcional à carga de Ca no material e foi atribuído à proporcionalidade dos sítios básicos. O material com 40 % de carga de Ca obteve conversões maiores que o CaO puro, cerca de 85 %. Em adição, este material foi reutilizado por 5 vezes com mínima perda de atividade catalítica. Ensaio de lixiviação apontaram uma dissolução < 70 mg Kg⁻¹ em todos os ciclos de uso, resultado este considerado negligenciável para uma contribuição da catálise homogênea¹⁰¹. Em outro estudo, HDT de Ca/Mg/Al foi ancorada em cerâmica produzindo 17,3 % de biodiesel em dentro de 3 h, 65 °C e razão molar MeOH/óleo de 12¹⁰².

Óxidos de Metais de Transição

Diversos metais de transição têm sido empregados na síntese de biodiesel sendo empregados na forma de óxidos puros, mistos ou agindo como suporte. Estes metais possuem orbitais *d* incompletos e tem a capacidade de receber elétrons, são ácidos de Lewis. Há uma condição especial para que a reação ocorra, pois os sítios de Lewis devem interagir com a carbonila dos lipídeos e, esta interação não deve impedir a dessorção dos produtos após a reação. Os sólidos ácidos possuem normalmente menor taxa de reação do que sólidos básicos sob mesmas condições de síntese^{47, 103}.

Dependendo do método de preparação, o óxido de zinco pode apresentar propriedades ácidas ou básicas podendo ser usado em reações de esterificação ou transesterificação. Na esterificação de ácido acético com butanol foi obtido uma conversão de 42 % a 95 °C com ZnO calcinado obtido através da precipitação de nitrato de zinco com ureia e ácido oxálico¹⁰⁴. Óxido de zinco suportado em alumina tem sido reportado levando a altas conversões na transesterificação em condições brandas de reação¹⁰⁵. Em outro trabalho, ZnO suportado em sílica tem sido empregado como fotocatalisador na esterificação de ácidos graxos à 20 °C, este material apresenta altas taxas de rendimento dependendo da radiação ultravioleta

utilizada. Adicionalmente, este material contendo 10 % de ZnO sobre sílica foi reutilizado por 10 vezes sem apresentar nenhuma diminuição da atividade catalítica ¹⁰⁶. Outros materiais contendo zinco, tais como, aluminato de zinco e etanoato de zinco suportado em sílica gel tem sido empregados na obtenção de biodiesel utilizando condições reacionais severas ^{107, 108}.

A Zircônia sulfatada (SZr) é um material com propriedades superácidas e que possui inúmeras aplicações. Uma estratégia para aumentar a área específica deste material é usar um suporte. Brum *et al.* sintetizaram zircônia sulfatada e também a impregnaram em carvão ativado. Testes comparativos mostraram um alto rendimento na esterificação de ácido láurico, 98 %, para a Zircônia sulfatada. A SZr suportada em carvão ativado também apresentou alta atividade catalítica, para isso, um tempo de reação maior foi requerido. Neste mesmo trabalho, a SZr apresentou o triplo do rendimento do ZrO₂ ¹⁰⁹. A literatura apresenta o material ZrO₂/SiO₂ sintetizado pelo método sol-gel como eficiente catalisador para transesterificação obtendo um teor de biodiesel de 96,2 % e testes de reuso apresentaram no sexto ciclo 84,1 % de conversão ¹¹⁰.

Recentemente, Nb₂O₅ suportado em sílica e calcinado à 900 °C tem sido investigado para a produção de biodiesel em reações simultâneas utilizando óleo vegetal com 10 % de ácidos graxos livres. Foi verificado que este sólido quando seco apresenta majoritariamente sítios ácidos de Lewis, no entanto, após exposição à umidade do ambiente foi verificado o aparecimento de sítios básicos de Bronsted de força moderada. Como consequência, o material seco contendo 12 % de Nb/Si teve maior atividade para a reação de transesterificação (48 %) do que para a esterificação (20 %). Já quando este material foi exposto ao ar por 2 h, houve uma inversão na atividade gerando 5 e 50 % de biodiesel, respectivamente. Ambas as reações foram conduzidas à 180 °C. Uma avaliação em reator contínuo foi realizado com este mesmo material por 100 h à 220 °C e os resultados indicaram que o catalisador não teve nenhuma perda de atividade, no entanto, foi caracterizado uma lenta lixiviação de Nióbio do material ¹¹¹.

Xie *et al.* sintetizaram sólidos mistos tais como WO₃/SnO₂, TiO₂/SnO₂, TiO₂/Al₂O₃, WO₃/ZrO₂, TiO₂/ZrO₂ e MoO₃/ZrO₂ com ambos apresentando atividade catalítica acima de 50 % para um óleo vegetal contendo 10 % de ácidos graxos livres, típico de óleos de baixo custo. Em especial, foi encontrado que WO₃/SnO₂ tem atividade catalítica dependente da temperatura de calcinação. A condição ótima foi obtida quando este material, contendo 30 % de WO₃, foi calcinado à 900 °C, provavelmente a condição mais favorável de formação de

sítios ácidos, convertendo 79,2 % para biodiesel em condições de transesterificação brandas, entrada 11 da tabela 1. Este material possui maior atividade do que seus óxidos puros e, a seguinte ordem de atividade foi encontrada: $\text{WO}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{SnO}_2$ ¹¹². Outro trabalho reporta a atividade de WO_3 suportado em sílica MCM-41 dopada com Zr. Uma carga de 15 % de WO_3 foi encontrada como sendo ideal e, ensaios por ICP mostraram uma lixiviação negligenciável de W, menor que $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Uma conversão de 97,6 % foi obtida com este catalisador quando a reação foi conduzida a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 7 h de reação. Em adição, foi obtido um comportamento estável frente à presença de água ou ácidos graxos livres na matéria-prima e, o catalisador foi reutilizado sem qualquer tratamento por três vezes sem perder atividade catalítica ¹¹³.

Outros Catalisadores

Heteropoliácidos (HPA) são uma classe de sólidos superácidos (com acidez maior que o H_2SO_4 P.A.). São *clusters* iônicos de óxidos metálicos compostos por um metal de transição em seu maior estado de oxidação e um heteroátomo (normalmente Si, B, P ou As) ¹¹⁴. Estes sólidos podem esterificar, como um pré-tratamento a óleos de baixo custo, ou sintetizar biodiesel através de reações simultâneas (trans-, esterificação) empregando altas temperaturas. O principal gargalo deste catalisador tem sido ancorá-lo de forma eficaz em um suporte devido à sua solubilidade em meio polar ¹¹⁵. Na literatura, estes sólidos são reportados suportados em materiais tais como sílica, alumina, zircônia e carvão ativado ¹¹⁶.

Outra classe de catalisadores heterogêneos utilizados para a síntese de biodiesel em condições medianas são as resinas de troca iônica que, também são utilizadas para lipídeos com alta acidez ou em ácidos graxos puros. Há no mercado uma série de resinas catiônicas que possuem alta atividade na esterificação de ácidos graxos e possuem $-\text{SO}_3\text{H}$ como sítios ácidos. A força ácida destes compostos, em condição anidra, pode ser igualado ao H_2SO_4 com 63-70 % de concentração ¹¹⁷.

Por fim, há uma série de catalisadores heterogêneos que tem sido empregado para a síntese de biodiesel, seja na forma pura (*bulk*), de forma mista ou suportada sendo que, cada tipo possui uma característica e condição de síntese do material e do biodiesel. Em adição, raramente são encontrados estudos em escala piloto com reatores em fluxo contínuo no desenvolvimento destes materiais ¹¹⁸.

Na Tabela 1, há alguns exemplos destes catalisadores encontrados na literatura e/ou revisados aqui e, as condições para esterificação ou transesterificação e comentários de cada material.

Tabela 1: Alguns exemplos de catalisadores, condições reacionais e atividade.

	Cat.	ROH/ TG (mol)	Cat. %	T (°C)	t (h)	Éster (%)	Observações	Ref.
1	MgO	12	1	100	2	~20	-	37
2	CaO	12	1	100	2	~30	-	37
3	SrO	12	1	100	2	~80	-	37
4	BaO	12	1	100	2	~80	-	37
5	HDT 3MgAl	13:1 ^a	5	230	1	90,7	Tratamento 200 °C - 12 h. < 26,7 % éster no 3º ciclo.	91
6	HDT 4MgAl	6:1 ^a	1,5	65	3	94,0	Tratamento 500 °C - 4 h. Perda de atividade no 5º ciclo.	99
7	HDT 3Ca3MgAl	12:1 ^a	5	65	5	10,3	Tratamento 450 °C - 5 h. Baixa atividade.	119
8	20 % CaO/nAl ₂ O 3 -	9:1 ^a	3	150	5	~85,0	Ligeira desativação após 3 ciclos. 550 °C por 6h	120
11	30 % WO ₃ /SnO ₂	30:1 ^a	5	110	5	79,2	Tratamento 900 °C - 5 h. 5 ciclos sem perder atividade	112
12	25%HPA/ Caulim	10:1 ^c	10	200	2	83,0	Drástica redução da atividade após 3º ciclo.	121
13	30%HPA/ MCM-41	2:1 ^b	-	90	3	95,0	Estável por 4 ciclos. Nenhuma lixiviação.	122
14	Amberlist 46	3:1 ^b	15	100	2	98,6	Reuso por 10 ciclos. Atividade de 98,6 a 96,8 % em biodiesel.	123

PARTE EXPERIMENTAL

MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais coprecipitados e impregnados foram obtidos utilizando óxido de Zinco PA (Nuclear), nitrato de Bário (Quirios), nitrato de Cálcio dihidratado (Baker & Adamson) e ureia PA, nitrato de Magnésio hexahidratado, nitrato de Alumínio nonahidratado e sílica gel 60 (70 a 230 MESH) ambos adquiridos da Sigma-Aldrich. Para a impregnação, a sílica gel foi ativada por 5 h à 150 °C, perdendo 7,3 % em massa.

Na síntese do biodiesel e nas reações de reuso do catalisador foram empregados Metanol PA (Nuclear), ácido oleico PA (Synth), Acetona PA (Synth) e Hexano PA (Synth). O óleo de soja refinado foi fornecido pela empresa Bianchini S.A..

COPRECIPITAÇÃO

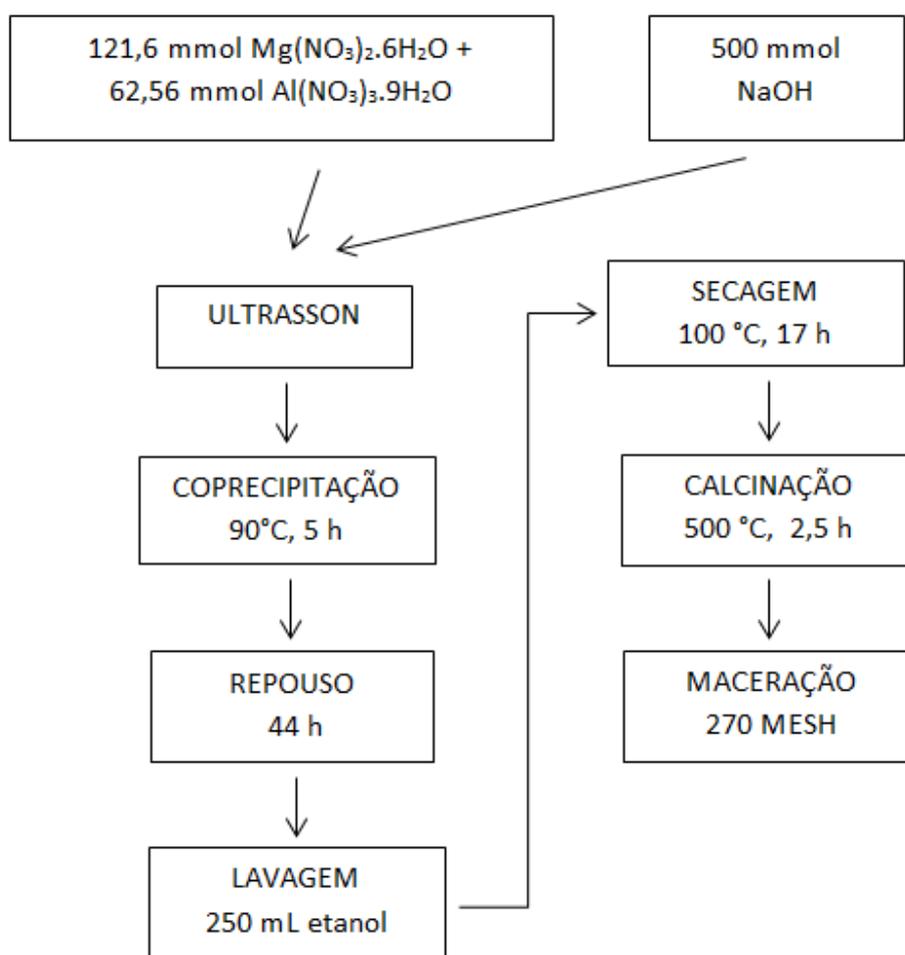


Figura 6: Etapas de um processo típico de coprecipitação.

Este sólido foi identificado como 2MgAl_{14} devido à proporção atômica e o pH de síntese. Do mesmo modo, outro material foi sintetizado adicionando a solução de NaOH à mistura de Mg/Al até que o pH 8 foi atingido, este denominado 2MgAl_8 .

Outros sólidos foram sintetizados usando ureia como agente precipitante, em uma proporção de $[\text{ureia}]/[\text{ânion}] = 5$, atingindo pH de 8,5 na reação. Nestes materiais a síntese foi conduzida de forma similar à coprecipitação descrita anteriormente tendo como diferenças a separação que foi realizada por filtragem com filtro de vidro sinterizado G1 e, ambos foram lavados com água deionizada até pH neutro. A calcinação foi conduzida por 4 h à $800\text{ }^\circ\text{C}$. Esses materiais foram identificados como 4MgAl , Ca_4MgAl , Ba_4MgAl e Nb_4MgAl . Todos os materiais calcinados foram macerados em um almofariz de alumina até a obtenção de uma granulometria inferior a 270 mesh ¹²⁴.

IMPREGNAÇÃO ÚMIDA

Outra metodologia empregada para a síntese dos materiais foi a impregnação úmida. Foram preparados materiais utilizando a técnica de impregnação úmida com nitratos de Cálcio, Bário e Oxalato Amoniacal de Nióbio sobre sílica gel, seca previamente por 5 h à $150\text{ }^\circ\text{C}$, a fim de obter sólidos contendo 5, 15, 25 e 35 % do óxido metálico.

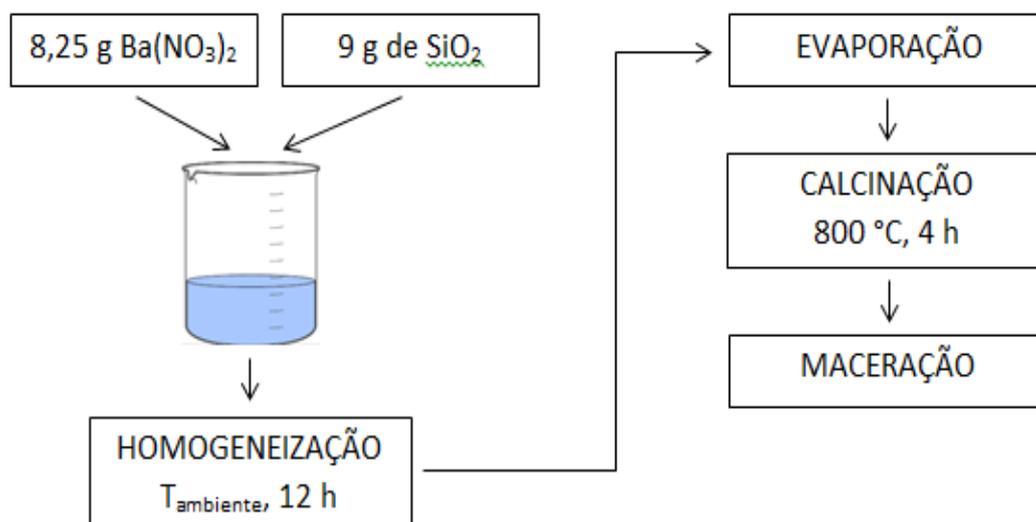


Figura 7: Etapas de um processo típico de impregnação úmida.

Como exemplo, o produto desta síntese, contendo 35 % de BaO foi denominado $35\text{BaO}/\text{SiO}_2$.

SÍNTESES DE BIODIESEL

Reações de Transesterificação em Sistema Aberto

Estas reações foram conduzidas em um balão de fundo redondo de 10 mL em banho de óleo sob refluxo nas condições da Tabela 2. Ao final do tempo reacional, a mistura foi centrifugada. O sobrenadante (biodiesel e mistura graxa) foi lavado com três porções de 25 mL de água deionizada a aproximadamente 90 °C e colocado no rotavapor para a remoção dos voláteis.

Tabela 2: Condições reacionais para os testes de transesterificação em sistema aberto.

M Óleo de Soja (g)	5
V MeOH (mL)	2,3
10 % Catalisador (g)	0,5
t (h)	2
T (°C)	80
R Molar (MeOH:óleo)	10:1

Reações de Transesterificação Esterificação em Sistema Fechado

Em uma síntese típica, a reação foi conduzida conforme condições da Tabela 3, seguida da purificação dos produtos que foi à mesma do procedimento anterior. Alternativamente, reações foram conduzidas a 150 °C atingindo 20 bar de pressão.

Tabela 3: Condições reacionais para os testes de transesterificação e esterificação em sistema fechado.

Transesterificação		Esterificação	
M Óleo de Soja (g)	25	M Ácido Oleico (g)	25
V MeOH (mL)	34,5	V MeOH (mL)	12,25
2,5 % Catalisador (g)	0,625	2,5 % Catalisador (g)	0,625
t (h)	5	t (h)	5
T (°C)	180	T (°C)	150
Pressão (bar)	23	Pressão (bar)	20
R Molar (MeOH:óleo)	30:1	R Molar (MeOH:óleo)	3:1

CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E DO BIODIESEL

Análise por Espectroscopia na região do Infravermelho

Foi utilizado um equipamento Varian 640 IR, com 32 *scans* e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas diluindo o material em pastilha de KBr (1:100) e o espectro foi adquirido no modo transmitância na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

Análise por Espectroscopia no Ultravioleta-visível

Estas análises foram obtidas usando um Espectrômetro UV 2600 Shimadzu em temperatura ambiente no modo de refletância difusa. O espectro foi obtido em absorbância em um intervalo de comprimento de onda de 200 a 1400 nm .

Análise por Espectrometria de Absorção Atômica

A lixiviação do catalisador foi analisada utilizando Espectrometria de Absorção Atômica em um equipamento Analytik Jena, modelo AAS VARIO 6.

Análise por Difração de Raios X

As análises de difrações de Raios X foram efetuadas em um equipamento Siemens com Goniômetro modelo D500 com fonte de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54\text{ \AA}$) e varredura de 5 a 80° , pelo método do pó. A análise das fases cristalinas obtidas nos difratogramas de raios X foi realizada utilizando a base de dados ICSD.

Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens foram adquiridas em um microscópio JEOL modelo JSM-6060 operando em 20 kV . Cada amostra foi preparada depositando o sólido em fitas de dupla face de carbono, colada em um porta alumínio, seguida de sua metalização com ouro.

Análise por Ressonância Magnética Nuclear

O equipamento utilizado nas análises de RMN trata-se de um Oxford modelo INOVA de 300 MHz . As amostras foram preparadas solubilizando $50 \pm 1\text{ mg}$ de amostra em clorofórmio deuterado ($99,8\%$ D, ACROS) e, tendo como referência 1% de tetrametilsilano. Com esta técnica foi determinado a massa molecular da matéria-prima, o óleo de soja, $824,98\text{ g mol}^{-1}$.

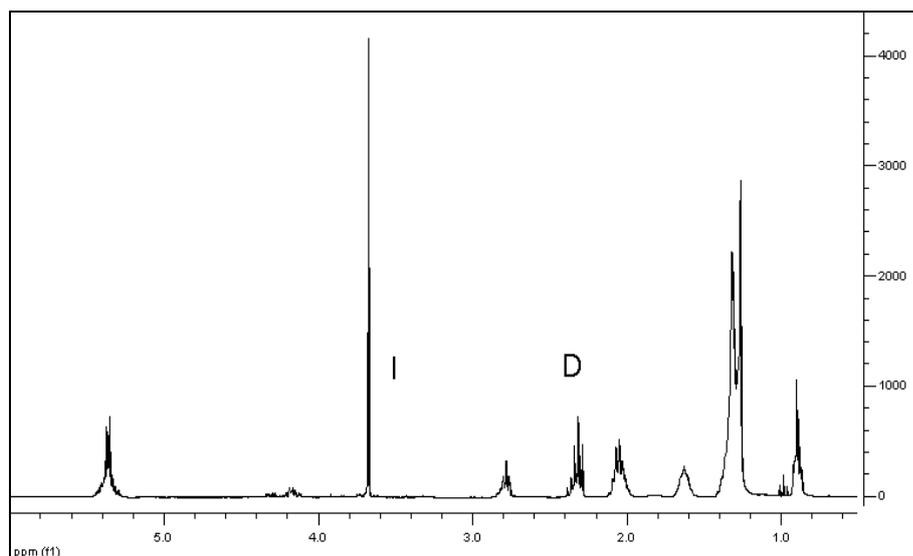


Figura 8: Espectro dos produtos reacionais da transesterificação com 91,9 % de ésteres metílicos

Neste trabalho, a quantificação da conversão dos lipídeos, triglicerídeos e/ou ácidos graxos, em ésteres metílicos foi realizada interpretando o espectro de RMN-¹H dos produtos reacionais, figura 8, mediante a integração e normalização das áreas do grupo metileno α-carbonila e dos hidrogênios do grupo metóxi, hidrogênios D (2,3 ppm) e I (3,7 ppm), respectivamente. Nestes cálculos a equação 1 foi empregada. Esta técnica traz como principais vantagens a rapidez e, o fato de não requerer o uso de padrões ou qualquer curva de calibração, além de, fornecer informações dos intermediários de reação ^{125, 126}.

$$\text{Conversão} = \frac{2.I}{3.D} \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Análise por Cromatografia Gasosa

Um cromatógrafo gasoso GC 2010 Shimadzu equipado com detector por ionização em chama (FID), injetor automático AOC 20i e coluna OV-CARBOWAX 20M (30 m x 320 μm x 0,25 μm) foi utilizado. O seguinte programa de temperatura foi empregado: temperatura inicial de forno, 40 °C, 2 min; taxa de aquecimento, 10 °C min⁻¹; temperatura final de forno, 230 °C por 7 min. Um volume de 1,0 μL foi injetado automaticamente no modo split (20:1). O gás de arraste utilizado foi He com vazão de 2,5 mL min⁻¹.

O óleo de soja foi fornecido pela empresa Bianchini com as seguintes características: 0,06 % de acidez (como ácido oleico), 32 mg kg⁻¹ de sabões (como oleato de sódio), 3,1 mg kg⁻¹ de fósforo e 0,01 % de água. A composição deste óleo, em teor de ácidos graxos, foi mensurado por Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama (CG-FID) apresentando 10,9 % de C16:0, 4,1 % de C18:0, 21,1 % de C18:1, 53,3 % de C18:2 e 7,4 % de C18:3. Onde, no caso de CX:Y, X é o número de carbonos e Y o número de insaturações do ácido graxo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos para os diferentes sistemas estudados iniciando com os sistemas binários e ternários contendo Mg-Al obtidos por diferentes metodologias, coprecipitação com NaOH ou ureia, e de materiais impregnados em sílica gel com diferentes cargas de Ca, Ba e Nb.

SISTEMA 2MgAl PRECIPITADO COM NaOH E CALCINADO

Caracterização Estrutural

Dois materiais sólidos foram obtidos pela coprecipitação de Mg e Al utilizando NaOH como agentes precipitantes nos valores de pH de 14 e 8. As amostras foram denominadas 2MgAl₁₄ e 2MgAl₈, onde foi obedecida uma razão entre os metais de 2:1 (Mg:Al) e também há a indicação do pH de síntese, 14 ou 8. Os difratogramas desses materiais são similares entre si e estão sobrepostos na parte inferior da Figura 9, na parte superior desta mesma figura estão os padrões identificados em cada fase desses sólidos.

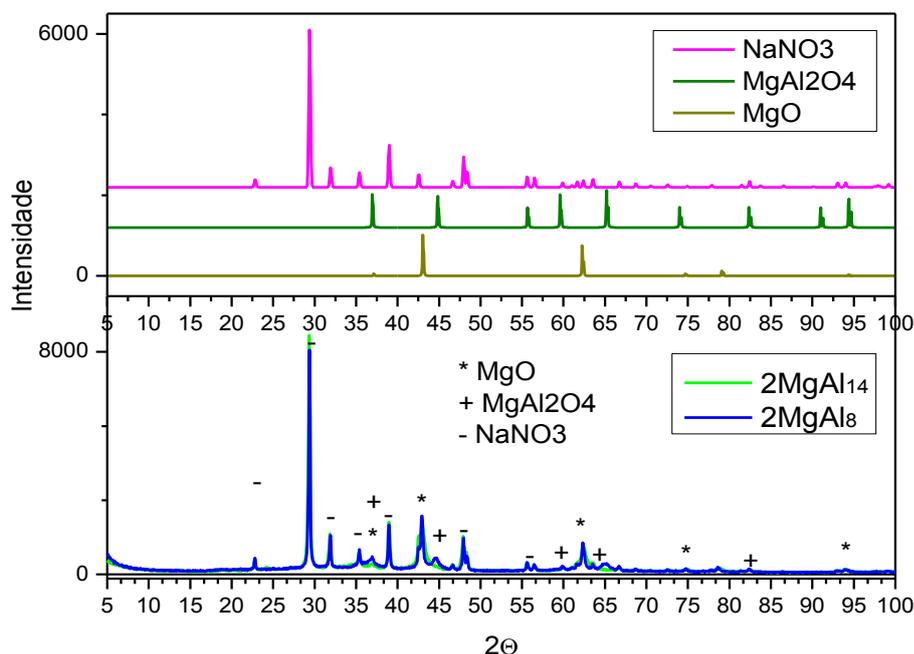


Figura 9: Difratogramas dos materiais obtidos por coprecipitação de Mg e Al com NaOH. As identificações das fases presentes nestes difratogramas estão indicados pelos símbolos (*, +, -) e são atribuídos respectivamente a presença de MgO, MgAl₂O₄ e de NaNO₃.

Foram identificados a partir de dados do ICSD os seguintes compostos: NaNO₃ (PDF 1-840), MgO (PDF 1-1235) e MgAl₂O₄ (PDF 3-1162). O difratograma de cada uma das

amostras é constituído pela mistura desses três compostos distintos. A presença do nitrato de sódio, pode ser justificada pela recombinação dos precursores da síntese, os sais de magnésio e de alumínio que são a base de nitrato, e o NaOH.

Os espectros de UV-vis destes materiais são exibidos na Figura 10. Como esses materiais são incolores não apresentam desta forma banda de absorção na região do visível. A banda de absorção que aparece em aproximadamente 300 nm pode ser atribuída ao íon nitrato dos precursores ¹²⁷. Outra banda adicional é percebida com maior intensidade em 2MgAl₁₄, este material obtido em pH 14, na região de 355 nm a qual não foi identificada.

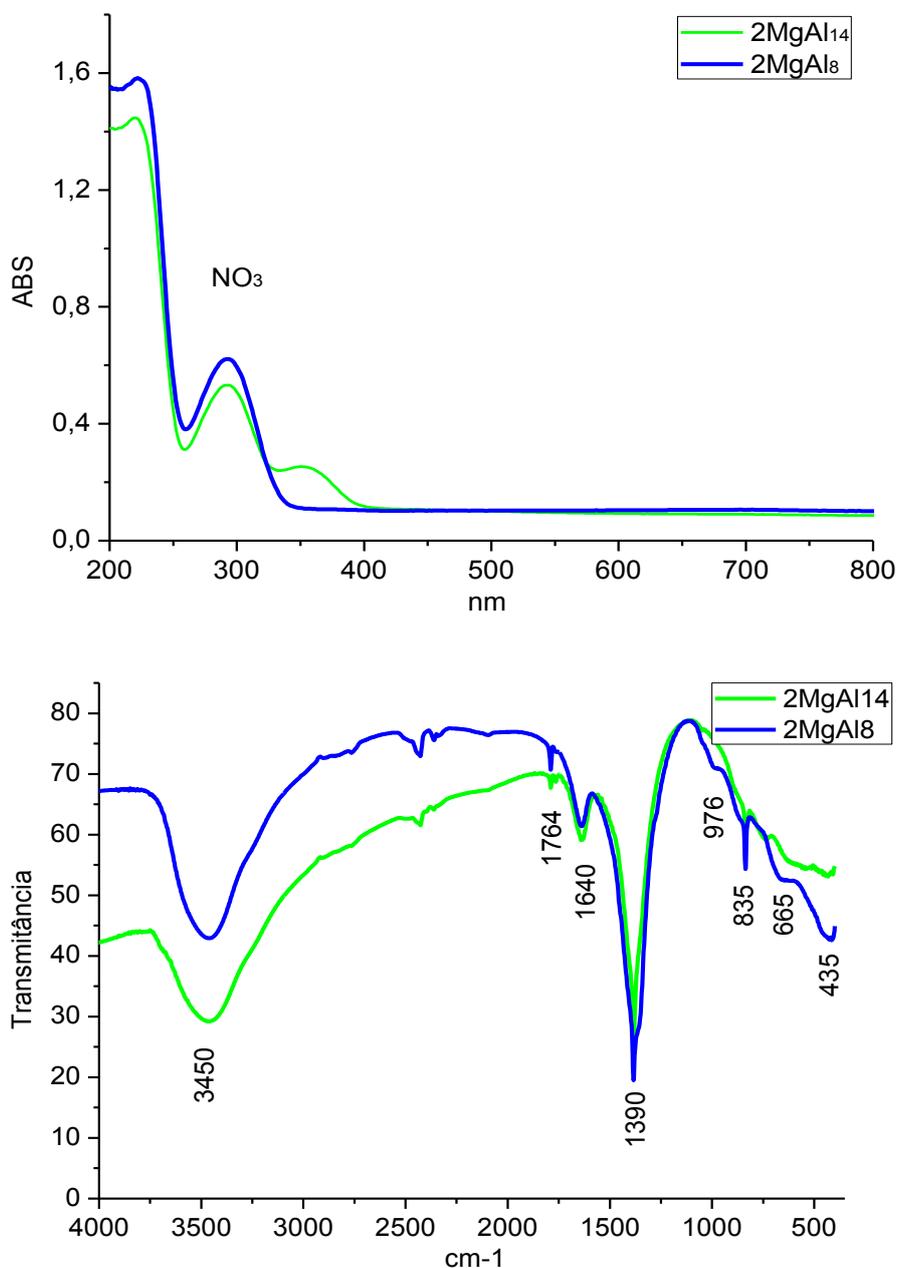


Figura 10: Espectros de UV-vis, superior, e de IV, inferior, dos materiais coprecipitados.

Ainda na Figura 10 são apresentados os espectros de infravermelho, IV, de cada material com a interpretação das principais bandas de absorção. Há a presença dos ânions OH de água com vibrações assimétricas (3450 cm^{-1}) e de flexão (1640 cm^{-1}) e de nitrato (1390 cm^{-1})^{128, 129}. As absorções em 1764 e 835 indicam os modos vibracionais de alongamento de grupos NO_3^- na região interlamelar da hidrotalcita de simetria D_{3h} ¹²⁷. As bandas de absorção em 976 e 435 cm^{-1} correspondem à ligação metálica Al-O.^{128, 130} Já as bandas na região entre $670\text{-}570\text{ cm}^{-1}$ são correspondentes ao acoplamento em modos octaédricos de MgO_6 e AlO_6 , indicando a precipitação de óxidos mistos¹³¹. A presença de nitratos foi encontrada em ambas as análises indicando que quantidades deste ânion estão presentes nos sólidos. A indicação de óxidos mistos da análise de DRX foi confirmada pela análise de IV.

A atividade catalítica das amostras 2MgAl_{14} , 2MgAl_8 foi avaliada frente à reação de transesterificação do óleo de soja. As reações foram conduzidas a $120\text{ }^\circ\text{C}$, razão molar metanol:óleo de 10:1 e 10 % em massa com relação ao óleo de catalisador. Comparando os resultados obtidos entre os catalisadores, que são apresentados na Tabela 4, aquele que apresentou maior conversão em biodiesel foi o material sólido produzido na síntese conduzida em pH 14, com 70 % de transformação em éster. Como esse sólido apresentou a melhor atividade, foram realizadas reações nas temperaturas de 100, 80 e $60\text{ }^\circ\text{C}$. A maior conversão obtida foi de 91,9 %, na síntese a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Isso pode ser atribuído à maior disponibilidade de metanol no meio reacional, frente ao resultado obtido anteriormente à $120\text{ }^\circ\text{C}$ pois o ponto de ebulição do metanol é de $65\text{ }^\circ\text{C}$ ¹³².

Tabela 4: Atividade frente à reação de transesterificação dos materiais coprecipitados de Mg e Al em pH 14 e 8 na presença de NaOH e dos materiais monometálicos de Mg ou Al em pH 14.

Sólidos Coprecipitados	T ($^\circ\text{C}$)	t (h)	MeOH:óleo	% Cat.	% Éster
2MgAl_{14}	120	2	10:1	10	70,0
2MgAl_8	120	2	10:1	10	0,1
2MgAl_{14}	100	2	10:1	10	87,6
2MgAl_{14}	80	2	10:1	10	91,9
2MgAl_{14}	60	2	10:1	10	66,7
Mg_{14_500}	80	2	10:1	10	87,3
Al_{14_500}	80	2	10:1	10	0,6

Testes de lixiviação do material 2MgAl_{14} foram realizados em uma transesterificação avaliando o teor de metais solubilizados nas etapas de purificação dos produtos da transesterificação: decantado após 5 min, centrifugado, após 1ª lavagem, após 2ª lavagem e após 3ª lavagem + secagem. Os resultados, apresentados na Tabela 5, mostram que o teor de magnésio encontrado nos produtos é menor do que 2 mg kg^{-1} e, crescente durante as etapas de purificação. Por outro lado, o alumínio não lixivia, sendo que os resultados ficaram abaixo do limite de quantificação do ensaio (LQ), que é de $1,32 \text{ mg kg}^{-1}$. Do contrário, o teor de sódio nos produtos da reação (decantado) é muito maior que nas etapas seguintes. Este fato indica que a etapa de lavagem do material coprecipitado, na síntese do material, não foi eficaz e há lixiviação deste metal durante a reação. Esta percolação sugere que a reação de transesterificação ocorre via processo em fase homogênea.

Tabela 5: Teor de metais nos produtos, em etapas de purificação, na alcoólise com 2MgAl_{14} .

Etapa	Al^{3+} (mg kg^{-1})	Mg^{2+} (mg kg^{-1})	Na^+ (mg kg^{-1})
Decantado após 5 min.	<LQ	0,2	23,4
Centrifugado	<LQ	0,2	23,3
1ª Lavagem	<LQ	1,7	8,2
2ª Lavagem	<LQ	1,8	2,0
3ª Lavagem + secagem	<LQ	1,8	3,4

LQ = $1,32 \text{ mg kg}^{-1}$

Para investigar a influência de cada metal (Mg e Al) nas propriedades finais destes materiais, foram sintetizados dois sólidos em pH 14 com NaOH, porém, utilizando somente um dos metais em cada síntese. Análises de difração de raios X foram realizadas nos materiais monometálicos como preparados e nos materiais calcinados, e estão apresentadas na figura 9. As mudanças das fases presentes são evidenciadas através da modificação dos difratogramas, os sólidos que foram somente secos apresentam picos significativos em ângulos 2θ inferiores a 20° , característicos de hidróxidos duplos lamelares, que desaparecem após a calcinação⁸⁹. Comparando os difratogramas dos materiais monometálicos foi observado que o material de magnésio forma um sólido mais cristalino do que o de alumínio. O sólido de magnésio exibe uma mistura de fases, sendo uma delas identificada como MgO. Por outro lado, o sólido de

alumínio apresenta uma única fase, a alumina (Al_2O_3). A ausência de picos bem definidos no difratograma do sólido de Al calcinado (curva alaranjada) sugere a formação de um sólido com baixa cristalinidade após a calcinação.

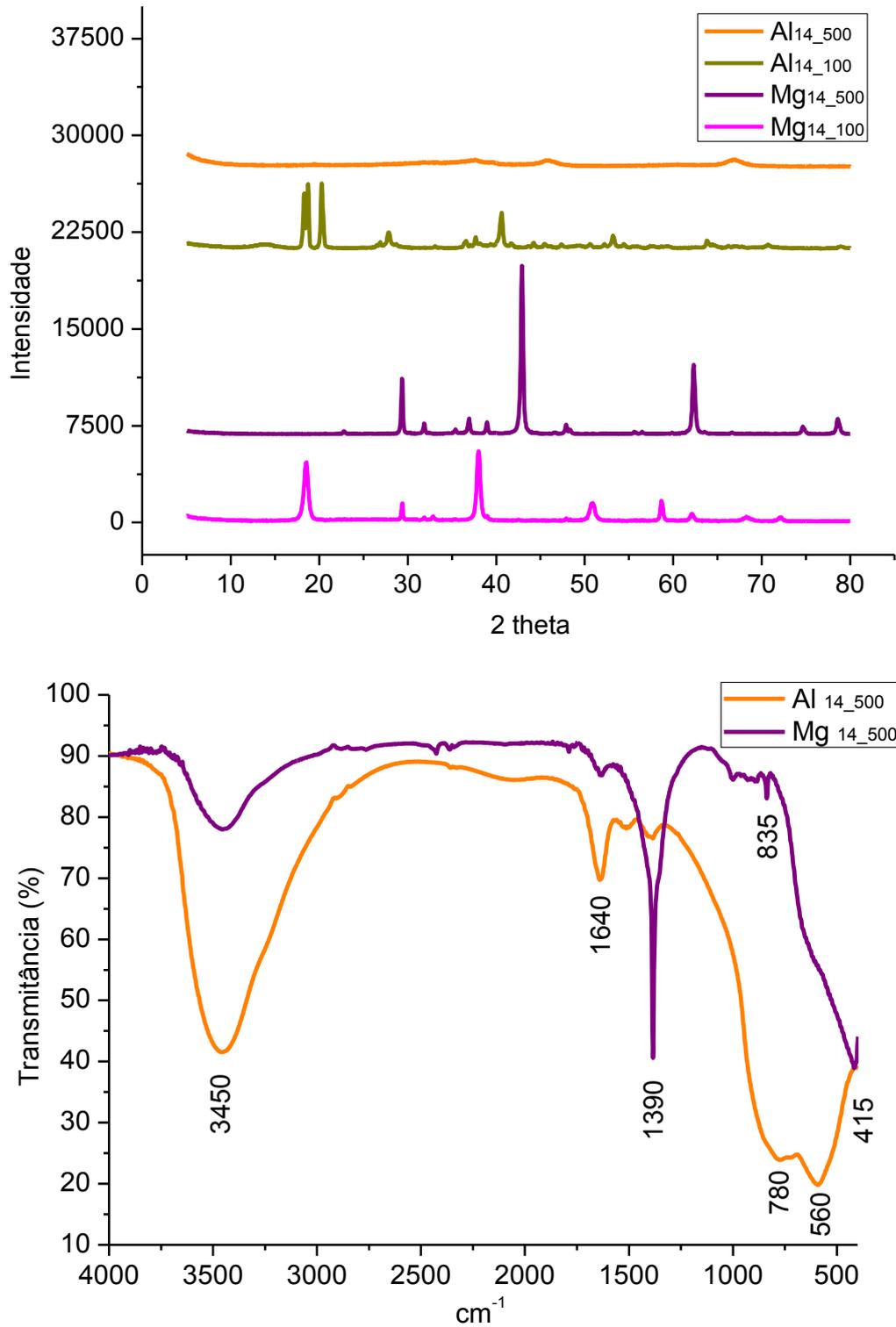


Figura 11: Difratogramas de DRX, superior, dos materiais monometálicos como preparados e calcinados à 500 °C e, inferior, espectros de IV desses calcinados.

O espectro de infravermelho, Figura 11, confirma a presença de hidroxila e de água nas regiões de 3450 e 1650 cm^{-1} , respectivamente, para ambos os materiais monometálicos. O íon nitrato (1390 e 835 cm^{-1}) foi encontrado em ambos os sólidos, no entanto, a absorção deste íon foi mais pronunciada no material de magnésio. Ainda neste sólido, a banda em 415 cm^{-1} foi atribuída à ligação O-Mg-O¹³³. No material de alumínio, as bandas em 780 e 560 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações de Al-OH¹³⁰

A atividade catalítica destes materiais monometálicos foram avaliadas em transesterificações na temperatura reacional otimizada determinada anteriormente, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tabela 4). Foi obtida uma alta conversão no material contendo somente magnésio, $87,3\%$, e uma conversão relativamente nula para o material contendo somente alumínio, $0,6\%$.

De forma a entender melhor a origem da atividade dos materiais obtidos, foi realizado uma nova síntese com Mg e Al em pH 14 com NaOH, agora com lavagem com água deionizada até pH neutro. A atividade deste material para a reação de transesterificação foi nula. A análise de DRX, Figura 12, revela um material diferente daquele de referência e polifásico contendo somente MgO (PDF 1-1235).

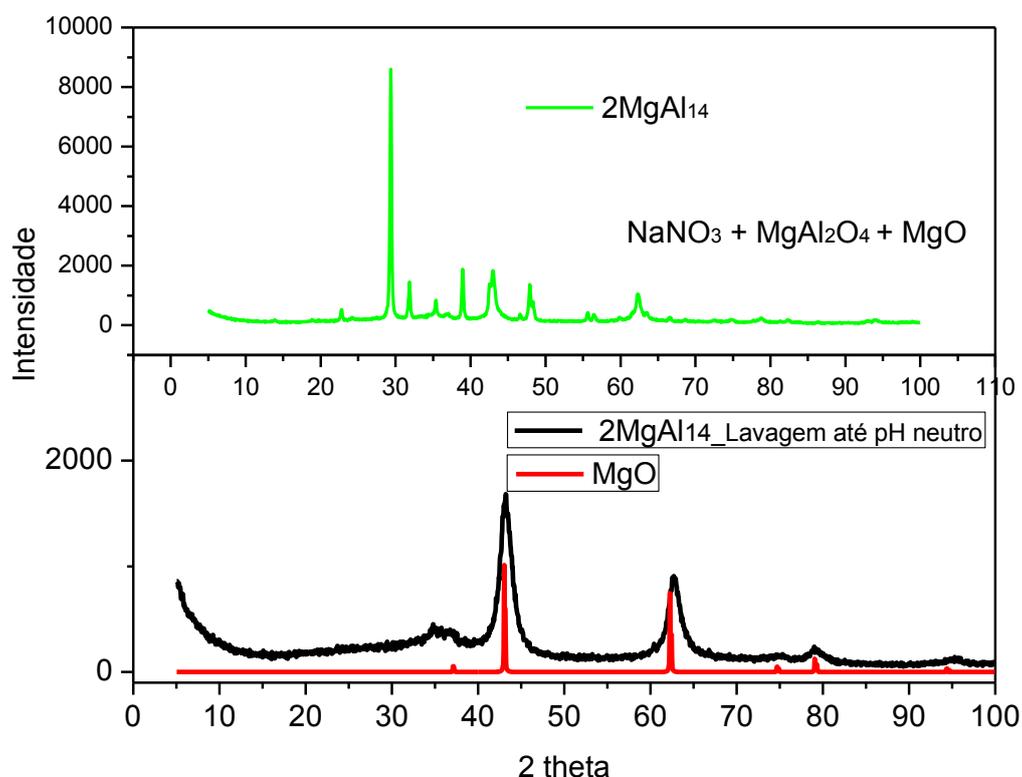


Figura 12: Difratogramas do material 2MgAl_{14} e aquele obtido sob mesmas condições porém com lavagem até pH neutro (2MgAl_{14} _Lavagem até pH neutro).

Os sistemas investigados apresentaram alta atividade catalítica quando sintetizados com NaOH. No entanto, testes de lixiviação mostraram que pode haver uma contribuição da catálise homogênea com a lixiviação dos metais. A temperatura reacional ótima obtida foi a de 80 °C.

SISTEMAS MgAl, CaMgAl, BaMgAl E NbMgAl PRECIPITADOS COM URÉIA E CALCINADOS

A escolha dos precursores das fases ativas (metais de Ca, Ba e Nb) deu-se após revisão bibliográfica e testes preliminares. A seguir será apresentada a caracterização dos sólidos 4MgAl, Ca4MgAl, Ba4MgAl e Nb4MgAl precipitados com ureia e calcinados a 800 °C. Na Figura 13 estão apresentados os espectros de IV destes materiais. Pode ser observado em todos os espectros as bandas relativas à vibração assimétrica de grupos OH de água na região de 3450 cm^{-1} e na região de 1430 cm^{-1} , do CO_3^{2-} , que pode ter sido formado durante a decomposição da ureia ¹²⁸. O pico de absorção em 3643 cm^{-1} , no material Ca4MgAl, é devido aos grupos OH sobre as faces da estrutura do MgO, a larga banda na região de 780 cm^{-1} sugere um acoplamento dos grupos Al-OH e Mg-O, já as bandas em 709 e 415 cm^{-1} correspondem as vibrações de Ca-O e O-Mg-O, respectivamente ^{130, 134}. Para o 4MgAl as bandas em 696 e 509 cm^{-1} sugerem a presença das fases de espinélio (MgAl_2O_4) e periclásio (MgO) ¹³⁵. No Nb4MgAl a absorção em 981 cm^{-1} é atribuída ao Nb-O, em trabalho similar Carriazo *et al.* encontraram bandas de absorção na região de 900-400 cm^{-1} atribuídas aos modos vibracionais de Nb=O e Nb-O-Nb ¹³⁶. Já para o sólido contendo Bário a larga banda em 859 e 419 cm^{-1} indicam o grupos Ba-O e O-Mg-O, respectivamente ^{76, 133}.

A Figura 14 mostra os difratogramas destes materiais. O material Ca4MgAl apresenta como fases, o CaO cúbico (PDF 48-1467), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hexagonal (PDF 1-1079) e uma fase adicional não identificada. No sólido Ba4MgAl, fases tais como MgO cúbico (PDF 1-1235), BaAl_2O_4 (PDF 17-703) e uma fase adicional não identificada foram caracterizadas. Para o material Nb4MgAl foram identificados compostos tais como MgO cúbico (PDF 43-1022), Al_2O_3 (PDF 4-879), Nb_2O_5 hexagonal (PDF 7-61), MgO_2 (PDF 19-771) e AlNbO_4 monoclinico (PDF 41-347). Já para o sólido binário 4MgAl as fases de MgO cúbico (PDF 1-1235) e MgAl_2O_4 cúbico (PDF 21-1152) somente foram identificadas.

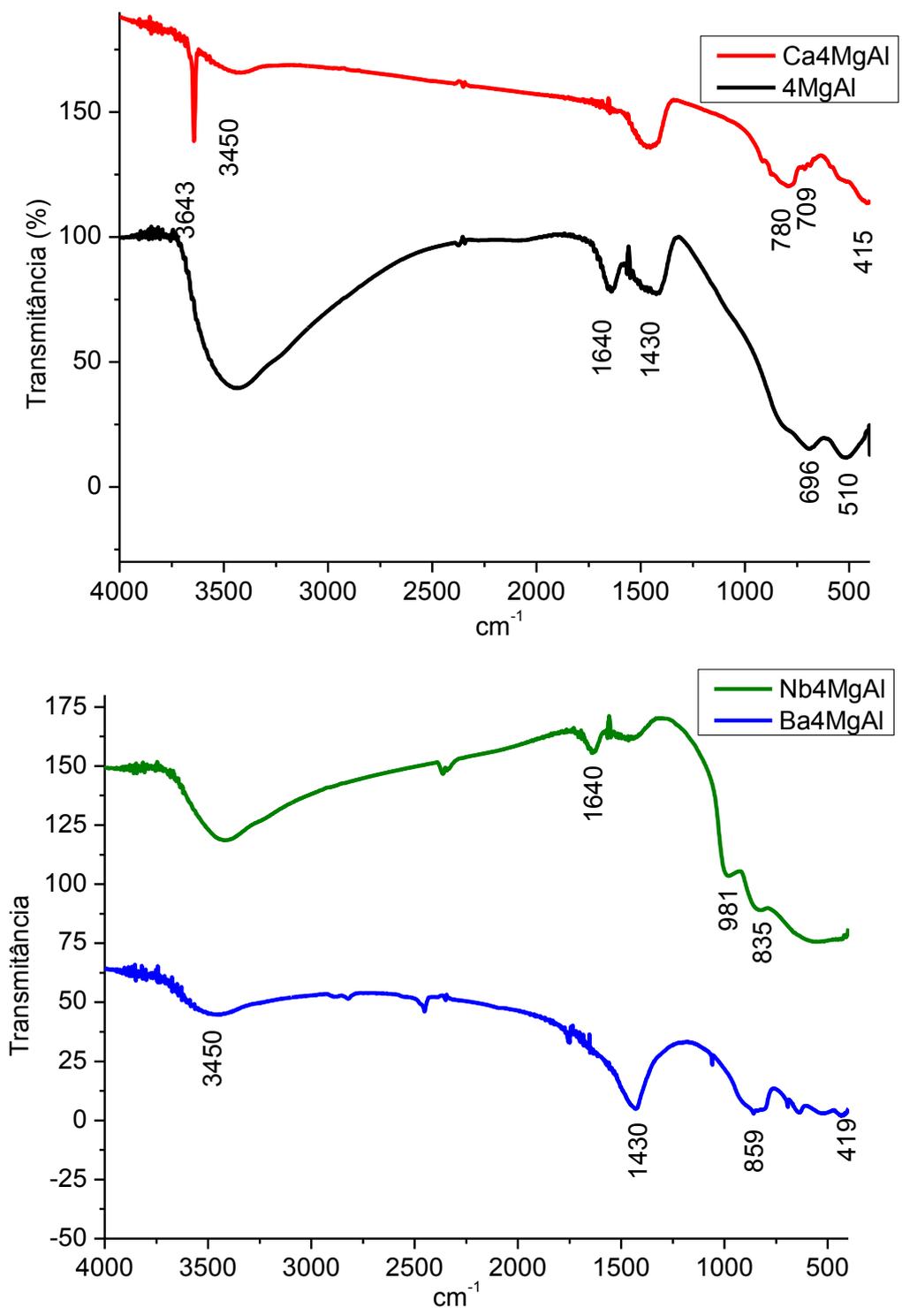


Figura 13: Espectros de infravermelho dos materiais obtidos por coprecipitação com ureia.

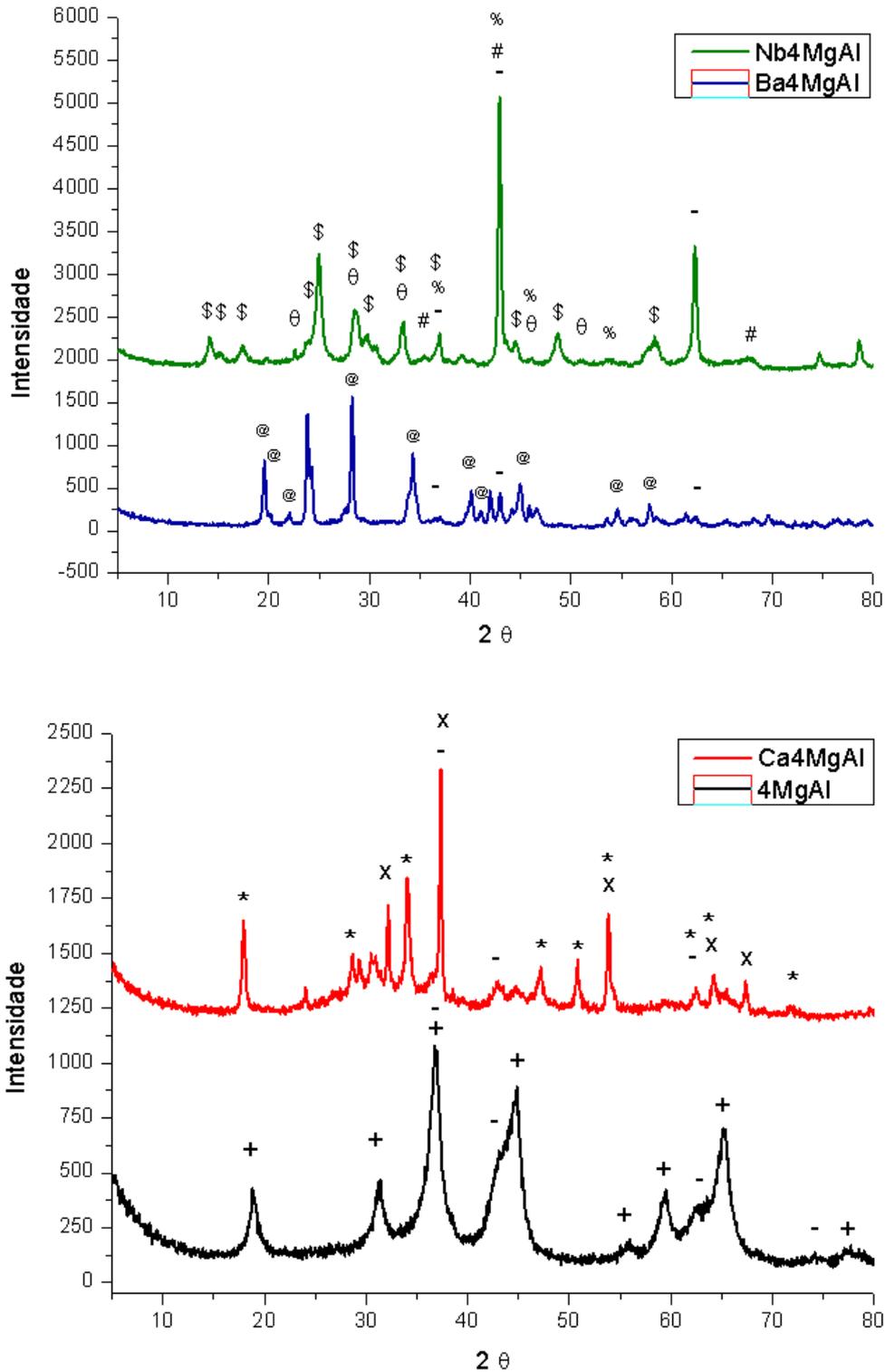


Figura 14: Difratomogramas dos materiais obtidos por coprecipitação. Onde - (MgO), @ (BaAl₂O₄), + (MgAl₂O₄), * (Ca(OH)₂), x (CaO), θ (Nb₂O₅), representam picos específicos de cada fase.

Análises de MEV foram realizadas nos materiais Ca₄MgAl e 4MgAl, Figura 15, mostrando um material com morfologia irregular do tipo plaquetas agregado em blocos. As

partículas possuem diversos tamanhos menores que $5\mu\text{m}$ de diâmetro. Esta informação foi corroborada pelo trabalho de Zeng *et al.*. Nele, as hidrotalcitas e seus respectivos óxidos mistos tiveram sua morfologia avaliada, os materiais apresentaram tamanho de partículas diferentes¹³⁰.

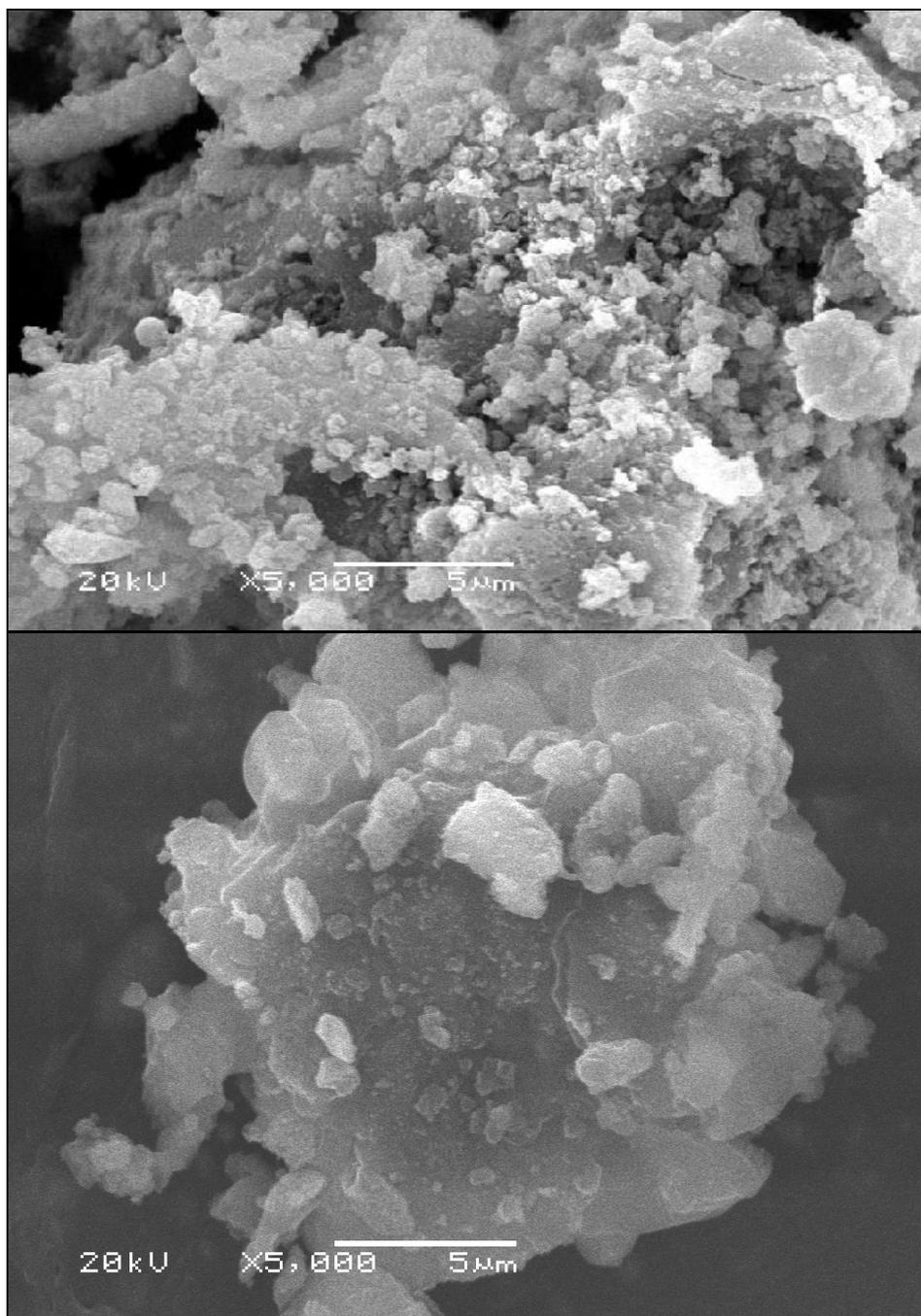


Figura 15: Micrografia dos materiais Ca_4MgAl , superior, e 4MgAl , inferior em uma magnificação de 5000x.

CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS IMPREGNADOS EM SÍLICA

Um dos suportes escolhidos para ancorar as fases ativas selecionadas foi a sílica gel. Os óxidos de cálcio e de bário foram suportados na sílica, a fim de, dispersar a fase ativa e desenvolver catalisadores estáveis para a reação de transesterificação, enquanto que, o óxido de nióbio suportado em sílica foi desenvolvido para a reação de esterificação. A fase ativa foi dispersa em proporções de 5, 15, 25 e 35 % sobre a sílica e caracterizada por DRX, IV e MEV.

A análise de difração de raios X para os materiais suportados com Bário revela difrações idênticas para ambos os materiais, com um aumento na difração dos picos proporcional ao aumento da fase ativa no suporte até 25 % de BaO/SiO₂. O material com 35 % de BaO ancorado na sílica teve uma intensidade de picos inferior ao material com 25 % da fase ativa suportada na sílica, Figura 16. O sistema possui duas fases, no entanto uma única fase foi encontrada para estes materiais no banco de dados utilizado, trata-se do silicato de Bário, BaSiO₃, de PDF 6-247.

Os difratogramas dos sólidos contendo óxido de cálcio suportado em sílica revelam um material com picos de baixa intensidade, mesmo no material contendo 35 % de CaO, Figura 16. Apesar da dificuldade em se determinar a fase predominante deste material, uma sugestão de sistema que possa ter formado é o triclinico de CaSiO₃, de PDF- 14-693. Na literatura, um material contendo 20 % de CaO sobre sílica SBA-15 apresenta um única fase de CaO após ser calcinado à 800 °C e, esta temperatura é indicada adequada para transformar qualquer CaCO₃ em CaO⁸¹. Em outro trabalho, quando a carga de CaO foi menor que 40 % sobre a sílica, um único pico largo foi encontrado característico de sílica amorfa e, a não constatação de nenhuma fase adicional foi atribuída às espécies de Cálcio estarem bem dispersas dentro dos poros da sílica¹³⁷.

Já a análise de DRX do material contendo Nióbio ancorado na sílica apresentou uma única fase, Figura 17, de Nb₂O₅, de PDF 27-1003.

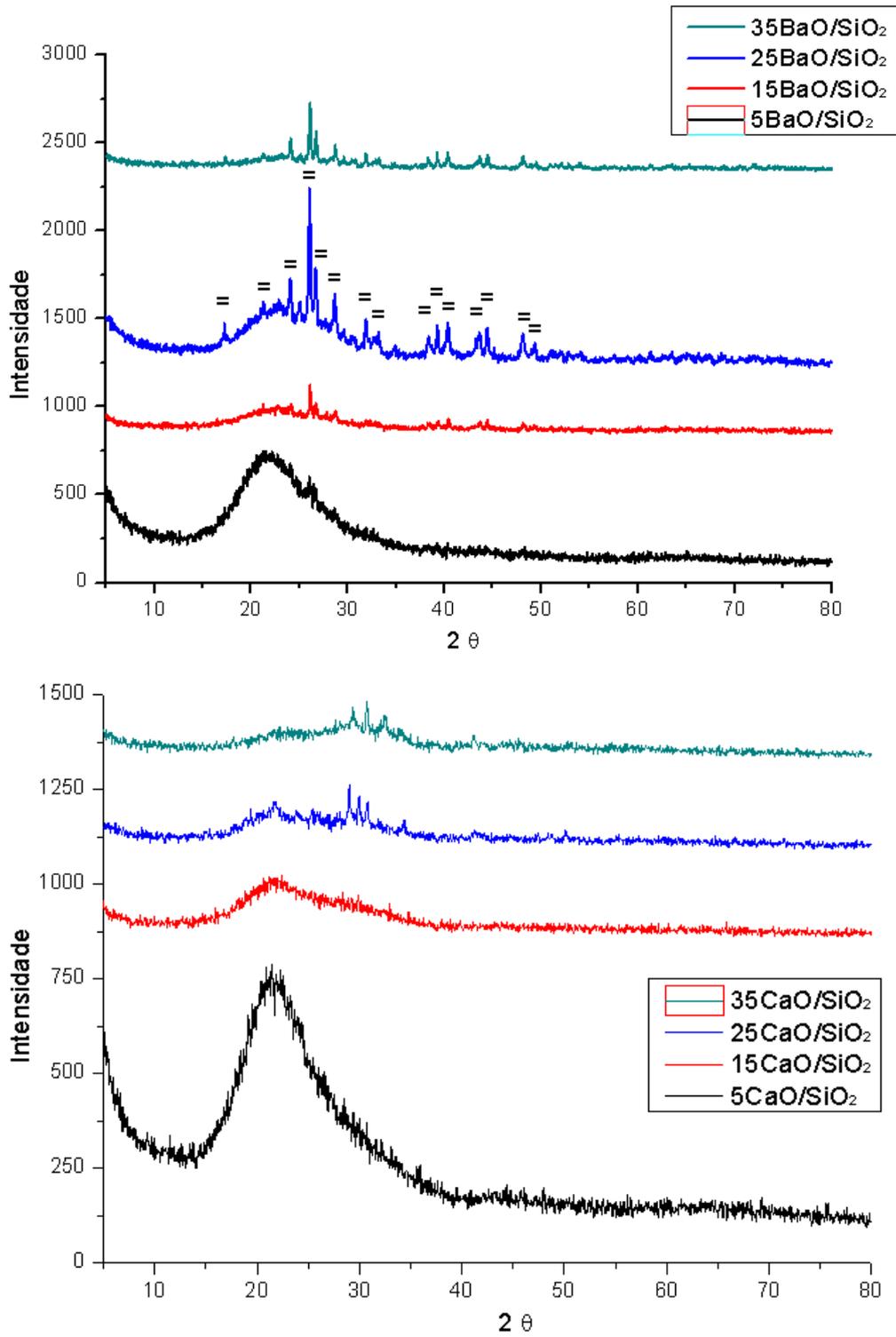


Figura 16: Difractogramas dos materiais de óxido de bário, superior, e óxido de cálcio, inferior, suportados em sílica. O símbolo = representa as difrações específicas da fase BaSiO₃.

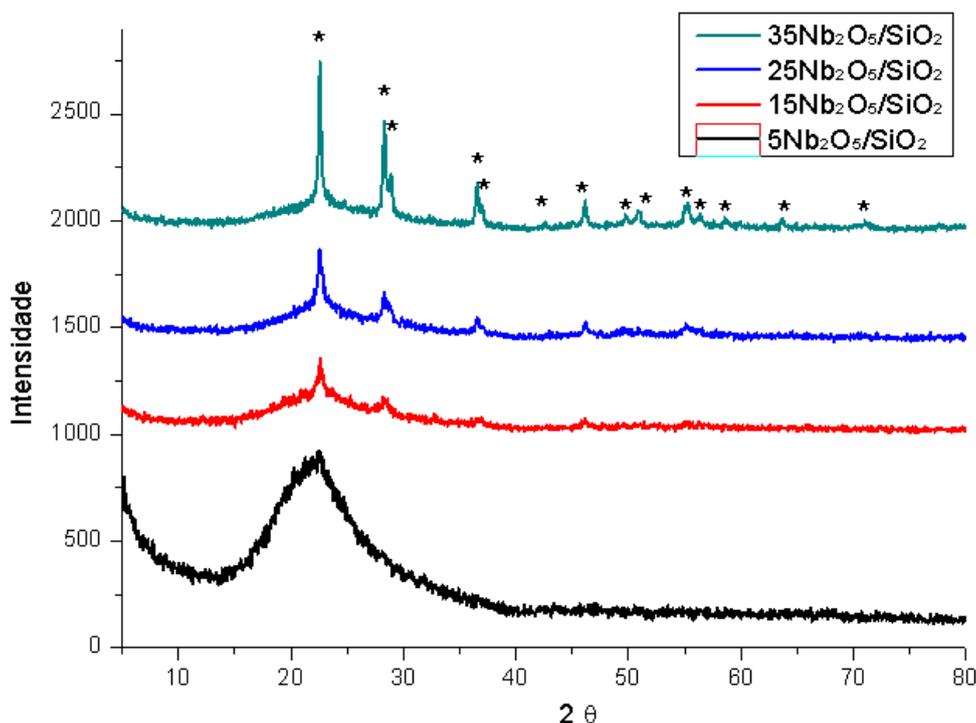


Figura 17: Difratogramas dos materiais contendo de 5 a 35 % de Nb₂O₅ suportado em sílica. O símbolo * representa os picos específicos da fase ortorrômbica de Nb₂O₅.

Os espectros de infravermelho são apresentados na Figura 18 onde estão representados os materiais contendo o maior teor de cada fase ativa sobre a sílica. As bandas em 3450 e 1636 cm⁻¹ são atribuídas às vibrações de OH e são mais pronunciadas no material 35Nb₂O₅/SiO₂, no material contendo cálcio sobre a sílica estas bandas são praticamente inexistentes. Nos materiais contendo cálcio e bário uma larga banda entre 1412-1494 cm⁻¹ sugere a presença de nitratos e/ou carbonatos. Em todos os materiais há uma larga banda na região de 842 a 1240 cm⁻¹ correspondente às ligações Si-O (assinados por SiO₄⁴⁻ em 850, Si₂O₇⁶⁻ em 900, Si₃O₉⁶⁻ entre 950-1000, Si-O em 1226 e Si-O⁺ em 1162 cm⁻¹) e em 470 cm⁻¹ assinado por Si-O-Si^{128, 138}.

O sólido 35Nb₂O₅/SiO₂ apresenta um pico no IV característico de Nb₂O₅ puro em 669 cm⁻¹ e outro em 806 cm⁻¹ que pode ser atribuída à unidade tetraédrica de SiO₄⁴⁻ (750-830 cm⁻¹) e que também está presente no 35BaO/SiO₂^{128, 138}. No material de 35CaO/SiO₂ os picos fracos em 738 e 699 cm⁻¹ correspondem ao Ca-O¹²⁸. Já no 35BaO/SiO₂, o pico em 856 sugere as vibrações de alongamento de Ba-O⁷⁶.

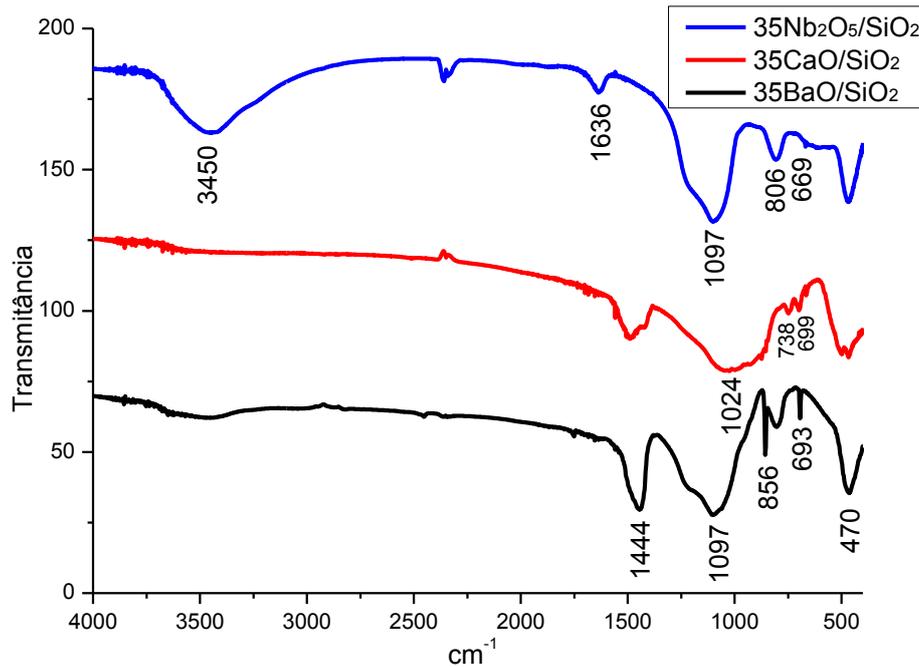


Figura 18: Espectros de IV dos materiais contendo 35 % de BaO, CaO e Nb₂O₅ em sílica.

Dos materiais impregnados em sílica, somente os materiais 25BaO/SiO₂ e 35BaO/SiO₂ foram submetidos à análises de MEV, Figura 19. Apesar de, ser o mesmo composto suportado a morfologia desses materiais são bem distintas. O material 25BaO/SiO₂ está disposto em pequenas esferas aglomeradas com partículas de tamanho irregulares, enquanto que, o material 35BaO/SiO₂ possui uma morfologia do tipo agulhas entrelaçadas de comprimento de 1 a 5 µm. Essas diferenças podem ser atribuídas à diferença de carga de BaO sobre a sílica.

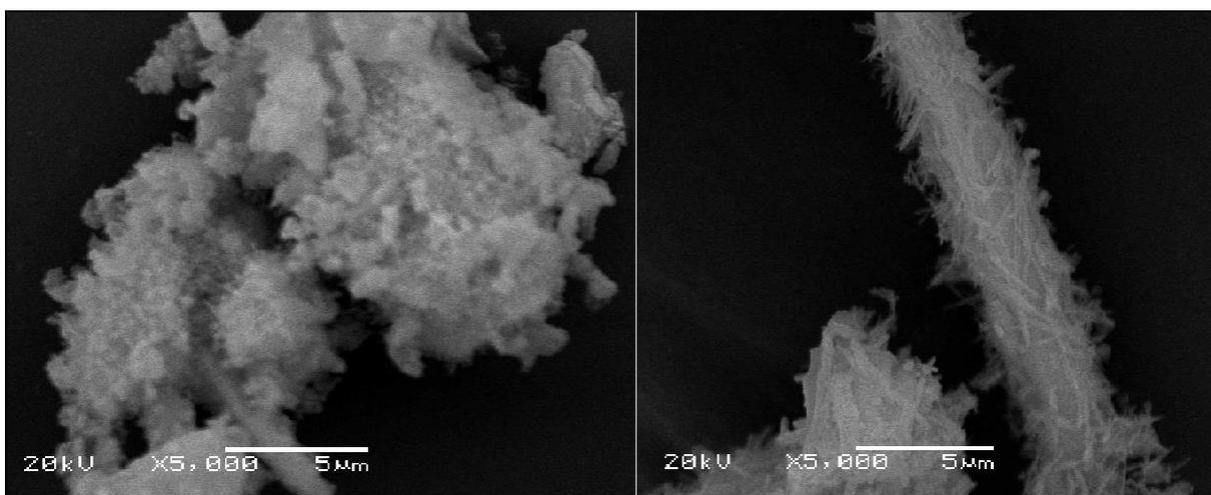


Figura 19: Micrografia dos materiais 25BaO/SiO₂, à esquerda, e 35BaO/SiO₂, à direita, em magnificações de 5000x.

ATIVIDADE CATALÍTICA DOS MATERIAIS

Todos os materiais supracitados foram submetidos à reações de transesterificação/esterificação para avaliar a sua atividade catalítica. Dentre os materiais testados para transesterificação, aqueles que mostraram atividade catalítica foram o Ca_4MgAl , 25BaO/SiO_2 e o 35BaO/SiO_2 . O material contendo nióbio suportado em sílica não apresentou atividade catalítica, por outro lado, os materiais com grande carga de Bário mostraram alta conversão em biodiesel. Os resultados mais promissores foram obtidos em condições severas de operação, um resumo das reações está relacionado na Tabela 6 a qual traz inicialmente os testes de esterificação, suas condições reacionais e conversão em éster, seguido da descrição dos testes de transesterificação.

Tabela 6: Atividade catalítica dos materiais coprecipitados e impregnados para reações de esterificação ou transesterificação.

Matéria-prima	T (°C)	t (h)	Razão molar	% Cat.	kgf/cm ²	Catalisador	% Éster
Ác. Oleico	150	2	3:1	-	20	-	63
Ác. Oleico	150	2	3:1	2,5	20	Nb_4MgAl	53,4
Ác. Oleico	150	2	3:1	2,5	20	$35\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$	62,1
Óleo soja	80	2	10:1	10	Atm	Ca_4MgAl	80,9
Óleo soja	150	2	10:1	2,5	20	Ca_4MgAl	13,7
Óleo soja	180	2	30:1	10	23	Ca_4MgAl	97,9
Óleo soja	150	2	10:1	2,5	20	Ba_4MgAl	0,8
Óleo soja	150	2	10:1	2,5	20	Nb_4MgAl	2,3
Óleo soja	150	2	10:1	2,5	20	4MgAl	1,8
Óleo soja	150	2	10:1	2,5	20	35CaO/SiO_2	1,1
Óleo soja	80	2	10:1	2,5	Atm	25BaO/SiO_2	0,3
Óleo soja	150	2	10:1	2,5	20	25BaO/SiO_2	13,1
Óleo soja	180	5	30:1	10	23	25BaO/SiO_2	93,6
Óleo soja	150	5	30:1	10	20	35BaO/SiO_2	76,4
Óleo soja	180	5	30:1	10	23	35BaO/SiO_2	87

Na esterificação foram testados os materiais contendo óxido de nióbio devido à acidez que este material apresenta. Uma reação de esterificação sem qualquer adição de sólido foi realizada a fim de determinar a real eficácia dos sólidos, uma conversão de 63 % em ésteres foi obtida. Esse resultado é corroborado pelo de Rocha et al. que encontraram uma conversão 51,63 % em ésteres tendo 1 h de tempo reacional ¹⁴⁰. Os sólidos obtidos com Nióbio, Nb₄MgAl e 35Nb₂O₅/SiO₂, tiveram um desempenho inferior daquele proporcionado pela reação sem catalisador o que pode ser atribuído à inserção da terceira fase no sistema que causa problemas de difusão dos reagentes.

Para a transesterificação, reações em condições distintas foram conduzidas. O único material que obteve atividade em condições brandas de reação, no caso a 80 °C, foi o Ca₄MgAl somente atingindo 80,9 % de conversão em biodiesel. Na literatura há trabalhos em que materiais similares foram aplicados para a transesterificação em condições brandas. No primeiro, a conversão obtida foi de 10 % e, em outro, conversões acima de 80 % em ésteres foi atingido. Ambos tiveram carga de CaO e tratamentos térmicos diferentes ^{100, 119}. Nas condições mais severas, 180 °C, os materiais impregnados com 25 e 35 % de BaO tiveram boa atividade, 93,6 e 87,0 % respectivamente. Pode-se observar que a transesterificação é dependente das condições reacionais, pois quando estas foram alteradas a atividade dos materiais foi afetada e em condições brandas não houve atividade destes materiais. Por fim, o material de Ca₄MgAl obteve a maior atividade atingindo a especificação de comercialização de biodiesel, mín. 96,5 %, quando foi submetido à reação em condição mais severa com 97,8 % de conversão em biodiesel ⁷.

Para avaliar a estabilidade dos materiais, que apresentaram promissora atividade catalítica, foram realizadas sínteses de biodiesel deixando o catalisador e o metanol em contato prévio por 15 minutos nas condições de síntese mais eficazes. Depois de resfriar a mistura e filtrar, o filtrado foi submetido à síntese de biodiesel avaliando desta forma a lixiviação dos catalisadores. Dos seis materiais avaliados, somente o Ca₄MgAl apresentou significativa atividade catalítica, 22,1 %, do filtrado evidenciando desta forma a contribuição da catálise homogênea e degradação do material. O material que atingiu a maior conversão e que foi estável foi o 25BaO/SiO₂, com 93,2 %. No gráfico da Figura 20 estão plotados os resultados dos materiais mais promissores e seus testes de lixiviação.

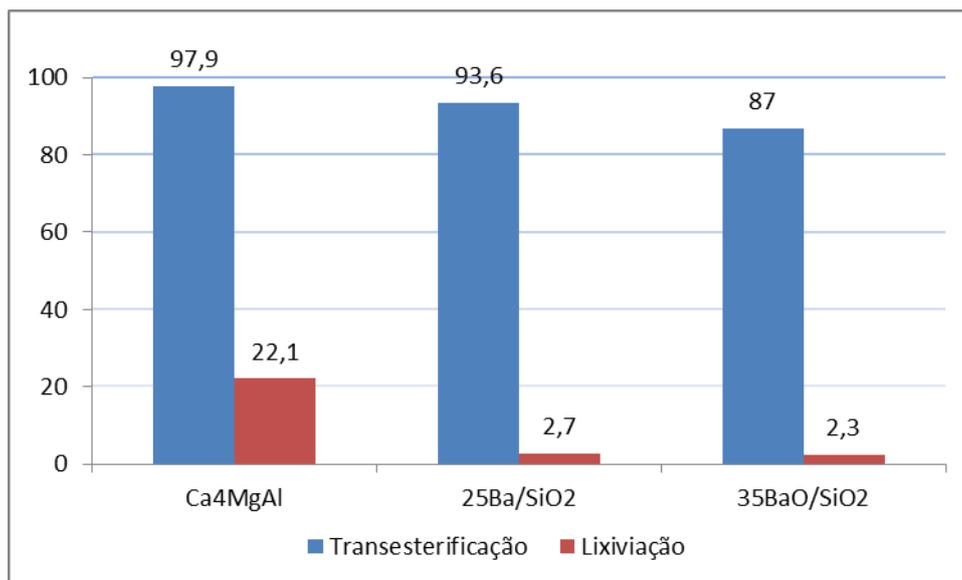


Figura 20: Conversões atingidas em reações de transesterificação (5 h*, 30:1, 10 % catalisador, 180 °C), em azul e os resultados de ensaio de lixiviação em vermelho. *Para Ca4MgAl considerar 2 h de reação.

CONCLUSÃO

A coprecipitação é uma metodologia eficaz na síntese de catalisadores heterogêneos, no entanto, a seleção do agente precipitante e a etapa de lavagem são de extrema importância. O uso de NaOH como agente precipitante de hidrotalcitas requer um cuidado especial na etapa de lavagem do sólido para remover o sódio, enquanto que, com o uso da ureia esta etapa pode ser dispensada. A lixiviação do sódio sugere uma contribuição da catálise homogênea na reação de transesterificação.

Materiais com a inserção de óxidos de Ca, Ba e Nb foram sintetizados. De todos os materiais sintetizados, três possuem atividade catalítica para a síntese de biodiesel: o 25BaO/SiO₂, o 35BaO/SiO₂ e o Ca₄MgAl. Nenhum material de Nb mostrou atividade catalítica com potencial de uso na catálise do biodiesel.

Testes catalíticos foram conduzidos em sistema aberto onde somente o material Ca₄MgAl apresentou atividade. As condições severas favorecem a conversão em biodiesel e resultados superiores foram encontrados para o Ca₄MgAl, além de, os sólidos 25BaO/SiO₂, o 35BaO/SiO₂ também apresentarem atividade.

Os materiais de Bário impregnados em sílica apresentaram elevada atividade catalítica quando a carga foi de 25 e 35 % da fase ativa, teores abaixo destes não apresentaram atividade para a reação de transesterificação. O sólido que obteve maior atividade foi o 25BaO/SiO₂ atingindo 93,5 % de conversão em éster. Apesar de, não apresentarem lixiviação, a presença de nitratos na análise de IV pode indicar uma tendência à lixiviação de espécies de Bário. Deste modo, testes de reuso por longo período são necessários para avaliar a estabilidade deste material.

O material obtido como Ca₄MgAl foi o único a apresentar conversão acima da requerida pela especificação de comercialização do biodiesel, mínimo 96,5 %. No entanto, este é instável e sugere uma contribuição da catálise homogênea. Em nossos testes, dos 97,9 % de biodiesel obtido, 22,1 % foram provenientes do sistema homogêneo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mohr, S.H.; Wang, J.; Ellem, G.; Ward, J.; Giurco, D.; Projection of world fossil fuels by country, *Fuel* **2015**, *141*, 120.
2. Rocha, G.O.; Andrade, J.B.; Guarieiro, A.L.N.; Guarieiro, L.L.N.; Ramos, L.P.; Química Sem Fronteiras: O Desafio Da Energia, *Quim. Nova*, **2013**, *36(10)*, 1540.
3. Demirbas, A; *Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*; Springer: Londres, **2008**, p 1.
4. Lee, A.F.; Wilson, K.; Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel, *Catal. Today*, **2015**, *242*, 3.
5. Yaakob, Z.; Mohammada, M.; Alherbawi, M.; Alam, Z.; Sopian, K.; Overview of the production of biodiesel from Waste cooking Oil, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2013**, *18*, 184.
6. Knothe, G.; Gerpen, J.V.; Krahl, J.; Ramos, L.P.; *Manual de Biodiesel*; Blucher: São Paulo, **2006**, p. 1.
7. Especificação biodiesel Lei 11.097/2005; disponível em [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20-%202005.xml?f=templates\\$fn=efault.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20-%202005.xml?f=templates$fn=efault.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu) (acesso em 02/06/2015).
8. Lei 13033/2014; <http://presrepublica.jusbrasil.com.br/legislacao/141415479/lei-13033-14> (acesso em 05/06/2015).
9. Boletim Mensal do Biodiesel 2014; <http://www.anp.gov.br/?pg=77031&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1440631210834>, (acesso em 05/06/2015).
10. Rico, J.A.P.; Sauer, I.L.; A review of Brazilian biodiesel experiences, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2015**, *45*, 513.
11. Molinari, G.; Carvalho, D.M.; Ruviano, C.; Turcato, C.; Silva, T.N.; *Resumo no VI Congresso Nacional De Excelência Em Gestão* Rio de Janeiro, Brasil, **2010**.
12. Aransiola, E.F.; Ojumu, T.V.; Oyekola, O.O.; Madzimbamuto, T.F.; Ikhu-Omoregbe, D.I.O.; A review of current technology for biodiesel production: State of the art, *Biom. Bioenergy*, **2014**, *61*, 276.
13. Cordeiro, C.S.; Silva, F.R.; Wypych, F.; Ramos, L.P.; Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel), *Quim. Nova*, **2011**, *34(3)*, 477.
14. Marques, M.V.; Silva, C.; Naciuk, F.F.; Fontoura, L.A.M.; A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel, *Analytica*, **2008**, *33*, 72.

15. Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reiznautt, Q.B.; Martini, D.D.; Dalcin, F.M.; A Transesterification Double Step Process - TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides, *Fuel Process. Technol.*, **2009**, *90*, 599.
16. Fechete, I.; Wang, Y.; Védrine, J.C.; The past, present and future of heterogeneous catalysis, *Catal. Today* **2012**, *189*, 2.
17. Alcaniz-Monge, J.; Trautwein, G.; Marco-Lozar, J.P.; Biodiesel production by acid catalysis with heteropoly acids supported on activated carbon fibers, *Appl. Catal. A*, **2013**, *468*, 432.
18. Lam, M.K.; Lee, K.T.; Mohamed, A.R.; Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, *Biot. Advances*, **2010**, *28*, 500.
19. Suarez, P.A.Z.; Santos, A.L.F.; Rodrigues, J.P.; Alves, M.B.; Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los, *Quim. Nova*, **2009**, *32* (3), 768.
20. Deutschmann, O.; Knozinger, H.; Kochloefl, K.; Turek, T.; *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*; Wiley-VCH: Weinheim, **2008**, p. 1.
21. Satterfield, C.; *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*; Krieger: Florida, **1996**, p. 1.
22. Ciola, R.; *Fundamentos da Catálise*; Moderna: São Paulo, **1981**, p. 1.
23. Le Page, J.F.; Cosyns, J.; Courty, P.; Freund, E.; Franck, J.P.; Jacquin, Y.; Juguin, B.; Marcilly, C.; Martino, G.; Miquel, J.; Montarnal, R.; Sugier, A.; Landeghem, H. V.; *Applied Heterogeneous Catalysis: design, manufacture, use of solids catalysts*, **1987**, p. 1.
24. Bartholomew, C.H.; Farrauto, R.J.; *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*; John Wiley: Londres, **2006**, p. 1.
25. Campanati, M.; Fornasari, G.; Vaccari, A.; Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts, *Catal. Today*, **2003**, *77*, 299.
26. Perego, C.; Villa, P.; Catalyst preparation methods, *Catal. Today*, **1997**, *34*, 281.
27. Meher, L.C.; Sagar, D.V.; Naik, S.N.; Technical aspects of biodiesel production by transesterification — a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2006**, *10*, 248.
28. Pinto, A.C.; Guarieiro, L.L.N.; Rezende, M.J.C.; Ribeiro, N.M.; Torres, E.A.; Lopes, W.A.; Pereira, P.A.P.; Andrade, J.B; Biodiesel: An Overview, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2005**, *16*, 1313.

29. Encinar, J.M.; González, J.F.; Reinales, A.R.; Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization, *Fuel Process. Technol.*, **2007**, 88, 513.
30. Suarez, P.A.Z.; Meneghetti, S.M.P.; Meneghetti, M.R.; Wolf, C.R.; Transformação De Triglicérides em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica, *Quim. Nova*, **2007**, 30, 667.
31. Marques, M.V.; Silva, C.; Naciuk, F.F.; Fontoura, L.A.M.; A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel, *Analytica*, **2008**, 33, 72.
32. Ongaratto, D.P.; Monografia - Obtenção de Biodiesel Metílico de Sebo Bovino, Banha Suína e Óleo de Dendê por Metodologia TDSP, *ULBRA*, Canoas, **2010**.
33. Demirbas, A.; Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energy Convers. Manage.*, **2009**, 50, 14.
34. Abbaszaadeh, A.; Ghobadian, B.; Omidkhah, M.R.; Najafi, G.; Current biodiesel production technologies: A comparative review, *Energy Convers. Manage.*, **2012**, 63, 138.
35. Tariq, M.; Ali, S.; Khalid, N.; Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2012**, 16, 6303.
36. Lee, J.; Saka, S.; Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies, *Bioresour. Technol.*, **2010**, 101, 7191.
37. Patil, P.D.; Gude, V.G.; Deng, S.; Biodiesel Production from Jatropha Curcas, Waste Cooking, and Camelina Sativa Oils, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, 48(24), 10850.
38. Trasarti, A.F.; Segobia, D.J.; Apesteguía, C. R.; Santoro, F.; Zaccheria, F.; Ravasio N.; Selective Hydrogenation of Soybean Oil on Copper Catalysts as a Tool Towards Improved Bioproducts, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2012**, 89, 2245.
39. Tiwari, R.; Rana, B.S.; Kumar, R.; Verma, D.; Kumar, R.; Joshi, R.K.; Garg, M.O.; Sinha, A.K.; Hydrotreating and hydrocracking catalysts for processing of waste soya-oil and refinery-oil mixtures, *Catal. Commun.*, **2011**, 12, 559.
40. Geng, L.; Yu, G.; Wang, Y.; Zhu, Y.; Ph-SO₃H-modified mesoporous carbon as an efficient catalyst for the esterification of oleic acid, *Appl. Catal. A General*, **2012**, 427, 137.
41. Sankaranarayanan, T.M.; Shanthia, R.V.; Thirunavukkarasu, K.; Pandurangan, A.; Sivasanker, S.; Catalytic properties of spinel-type mixed oxides in transesterification of vegetable oils, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2013**, 379, 234.
42. IFP Energies Nouvelles, Patente US20110092730, **2005**.

43. Gonçalves, J.A.; Ramos, A.L.D.; Rocha, L.L.L.; Domingos, A.K.; Monteiro, R.S.; Peresc, J.S.; Furtado, N.C.; Taft, C.A.; Aranda, D.A.G.; Niobium oxide solid catalyst: esterification of fatty acids and modeling for biodiesel production, *J. Phys. Org. Chem.*, **2011**, *24*, 54.
44. Aranda, D.A.G.; Antunes, O.A.C.; Patente PI0301103-8A, **2003**.
45. Lee, A.F.; Bennett, J.A; Manayil, J.C.; Wilson, K.; Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 7887.
46. Lee, D.W.; Yoo, B.R.; Advanced metal oxide (supported) catalysts: Synthesis and applications, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2014**, *20*, 3947.
47. Refaat, A.A.; Biodiesel production using solid metal oxide catalysts, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, **2011**, *8*, 203.
48. Resolução ANP 45, disponível em http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml (acesso em 10/07/2015).
49. Yan, S.; Lu, H.; Liang, B.; Supported CaO Catalysts Used in the Transesterification of Rapeseed Oil for the Purpose of Biodiesel Production, *Energy Fuels*, **2008**, *22*, 646.
50. Mootabadi, H.; Salamatina, B.; Bhatia, S.; Abdullah, A.Z.; Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts, *Fuel*, **2010**, *89*, 1818.
51. Singh, A.K.; Fernando, S.D.; Reaction kinetics of soybean oil transesterification using heterogeneous metal oxide catalysts, *Chem. Eng. Technol.*, **2007**, *30*, 1716.
52. Lee, H.V.; Juan, J.C.; Abdullah, N.F.B.; Heterogeneous base catalysts for edible palm and non-edible *Jatropha*-based biodiesel production, *Chem. Cent. J.*, **2014**, *30*, 8.
53. Kouzu, M.; Kasuno, T.; Tajika, M.; Sugimoto, Y; Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel*, **2008**, *87*, 2798.
54. Sirisomboonchai, S.; Abuduwayiti, M.; Guan, G.; Samart, C.; Abliz, S.; Hao, X.; Kusakabe, K.; Abudula, A.; Biodiesel production from waste cooking oil using calcined scallop shell as catalyst, *Energy Convers. Manage.*, **2015**, *95*, 242.
55. Nakatani, N.; Takamori, H.; Takeda, K.; Sakugawa, H.; Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst, *Bioresour. Technol.*, **2009**, *100*, 1510.

56. Boey, P.L.; Maniam, G.P.; Hamid, S.A.; Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst, *Bioresour. Technol.*, **2009**, *100*, 6362.
57. Sharma, Y.C.; Singh, B.; Korstad, J.; Application of an efficient nonconventional heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis from *Pongamia pinnata* oil, *Energ. Fuel*, **2010**, *24*, 3223.
58. Viriya-empikul, N.; Krasae, P.; Puttasawat, B.; Yoosuk, B.; Chollacoop, N.; Faungnawakij, K.; Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts, *Bioresour. Technol.*, **2010**, *101*, 3765.
59. Nair, P.; Singh, B.; Upadhyay, S.N.; Sharma, Y.C.; Synthesis of biodiesel from low FFA waste frying oil using calcium oxide derived from *Meretrix meretrix* as a heterogeneous catalyst, *J. Cleaner Prod.*, **2012**, *29*, 82.
60. Boey, P.L.; Ganesan, S.; Maniam, G.P.; Khairuddean, M.; Catalysts derived from waste sources in the production of biodiesel using waste cooking oil, *Catal. Today* **2012**, *190*, 117.
61. Bazargan, A.; Kostić, M.D.; Stamenković, O.S.; Veljković, V.B.; McKay, G.; A calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell gasification residues for biodiesel production, *Fuel*, **2015**, *150*, 519.
62. Granados, M.L.; Alonso, D.M.; Sádab, I.; Mariscal, R.; Ocón, P.; Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO, *Appl Catal B: Environ.*, **2009**, *89*, 265.
63. Boey, P.L.; Maniam, G.P.; Hamid, S.A.; Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: a review, *Chem. Eng. Journal*, **2011**, *168*, 15.
64. Kouzu, M.; Hidaka, J.; Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: a review, *Fuel*, **2012**, *93*, 1.
65. Liu, X.; Piao, X.; Wang, Y.; Zhu, S.; He, H.; Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol, *Fuel* **2008**, *87*, 1076.
66. León-Reina, L.; Cabeza, A.; Rius, J.; Maireles-Torres, P.; Alba-Rubio, A.C.; Granados, M.L.; Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis, *J. Catal.*, **2013**, *300*, 30.

67. Reyero, I.; Arzamendi, G.; Gandía, L.M.; Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2014**, *92*, 1519.
68. Sani, Y.M.; Daud, W.M.A.W.; Aziz, A.R.A.; Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review, *Appl. Catal., A*, **2014**, *470*, 140.
69. Lee, D.W.; Yoo, B.R.; Advanced metal oxide (supported) catalysts: Synthesis and applications, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2014**, *20*, 3947.
70. Islam, A.; Taufiq-Yap, Y.H.; Chan, E.; Moniruzzaman, M.; Islam, S.; Nabi, M.N.; Advances in solid-catalytic and non-catalytic technologies for biodiesel production, *Energy Convers. Manage.*, **2014**, *88*, 1200.
71. Endalew, A.K.; Kiros, Y.; Zanzi, R.; Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils, *Biomass Bioenergy*, **2011**, *35*, 3787.
72. Mierczynski, P.; Ciesielski, R.; Kedziora, A.; Maniukiewicz, W.; Shtyka, O.; Kubicki, J.; Albinska, J.; Maniecki T.P.; Biodiesel Production on MgO, CaO, SrO and BaO Oxides Supported on (SrO)(Al₂O₃) Mixed Oxide, *Catal. Lett.*, **2015**, *145*, 1196.
73. Zabeti, M.; Daud, W.M.A.W.; Aroua, M.K.; Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review, *Fuel Process. Technol.*, **2009**, *90*, 770.
74. Mierczynski, P.; Chalupka, K.A.; Maniukiewicz, W.; Kubicki, J.; Szyrkowska, M.I.; Maniecki, T.P.; SrAl₂O₄ spinel phase as active phase of transesterification of rapeseed oil, *Appl. Catal. B: Environmental*, **2015**, *164*, 176.
75. Xie, W.; Yang, Z.; Ba–ZnO catalysts for soybean oil transesterification, *Catal. Lett.*, **2007**, *117* (3-4), 159.
76. Boro, J.; Konwar, L.J.; Thakur, A.J.; Deka, D.; Ba doped CaO derived from waste shells of *Tstriatula* (TS-CaO) as heterogeneous catalyst for biodiesel production, *Fuel*, **2014**, *129*, 182.
77. Wong, Y.C.; Tan, Y.P.; Taufiq-Yap, Y.H.; Ramli, I.; Effect of Calcination Temperatures of CaO/Nb₂O₅ Mixed Oxides Catalysts on Biodiesel Production, *Sains Malaysiana*, **2014**, *43*(5), 783.
78. Zhang, Y.; Liu, F.; End to end assembly of CaO and ZnO nanosheets to propeller-shaped architectures by orientation attachment approaches, *J. Cryst. Growth*, **2015**, *420*, 94.
79. Li, E.; Rudolph, V.; Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel over MgO-Functionalized Mesoporous Catalysts, *Energy Fuels*, **2008**, *22*, 145.

80. Albuquerque, M.C.G.; Urbistondo, I.J.; González, J.S.; Robles, J.M.M.; Tost, R.M.; Castellón, E.R.; López, A.J.; Azevedo, D.S.C.; Cavalcante, C.L.; Torres, P.M.; CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions, *Appl. Catal. A: General*, **2008**, *334*, 35.
81. Witoon, T.; Bumrungsalee, S.; Vathavanichkul, P.; Palitsakun, S.; Saisriyoot, M.; Faungnawakij, M.; Biodiesel production from transesterification of palm oil with methanol over CaO supported on bimodal meso-macroporous silica catalyst, *Bioresour. Technol.*, **2014**, *156*, 329.
82. Umdu, E.S.; Tuncer, M.; Seker, E.; Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al₂O₃ supported CaO and MgO catalysts, *Bioresour. Technol.*, **2009**, *100*, 2828.
83. Zabeti, M.; Daud, W.M.A.W.; Aroua, M.K.; Optimization of the activity of CaO/Al₂O₃ catalyst for biodiesel production using response surface methodology, *Appl. Catal., A*, **2009**, *366*, 154.
84. Pasupulety, N.; Gunda, K.; Liu, Y.; Rempel, G.L.; Ng, F.T.T.; Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al₂O₃ solid base catalysts, *Appl. Catal. A*, **2013**, *452*, 189.
85. Xu, Z.P.; Zhang, J.; Adebajo, M.O.; Zhang, H.; Zhou, C.; Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives, *Appl. Clay Sci.*, **2011**, *53*, 139.
86. Crepaldi, E.L.; Valim, J.B.; Layered double hydroxides: structure, synthesis, properties and applications, *Quim. Nova*, **1998**, *21(3)*, 300.
87. Rives, V.; Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products, *Mater. Chem. Phys.*, **2002**, *75*, 19.
88. Hájek, M.; Kutálek, P.; Smoláková, L.; Troppová, I.; Čapek, L.; Kubička, D.; Kocíka, J.; Thanh, D.N.; Transesterification of rapeseed oil by Mg–Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio, *Chem. Eng. J.*, **2015**, *263*, 160.
89. Cantrell, D.G.; Gillie, L.J.; Lee, A.F.; Wilson, K.; Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis, *Appl. Catal.*, **2005**, *287*, 183.
90. Olf, H.W.; Dorante, L.O.T.; Eckelt, R.; Kosslick, H.; Comparison of different synthesis routes for Mg–Al layered double hydroxides (LDH): characterization of the structural phases and anion exchange properties, *Appl. Clay Sci.*, **2009**, *43*, 459.
91. Silva, C.C.C.M.; Ribeiro, N.F.P.; Souza, M.M.V.M.; Aranda, D.A.G.; Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst, *Fuel Proces. Technol.*, **2010**, *91*, 205.

92. Di Serio, M.; Ledda, M.; Cozzolino, M.; Minutillo, G.; Tesser, R.; Santacesaria, E.; Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45*, 3009.
93. Di Serio, M.; Mallardo, S.; Carotenuto, G.; Tesser, R.; Santacesaria, E.; Mg/Al hydrotalcite catalyst for biodiesel production in continuous packed bed reactors, *Catal. Today*, **2012**, *195*, 54.
94. Wang, S.H.; Wang, Y.B.; Dai, Y.M.; Jehng, J.M.; Preparation and characterization of hydrotalcite-like compounds containing transition metal as a solid base catalyst for the transesterification, *Appl. Catal., A*, **2012**, *135*, 439.
95. Wang, S.H.; Wang, Y.B.; Dai, Y.M.; Jehng, J.M.; Preparation and characterization of hydrotalcite-like compounds containing transition metal as a solid base catalyst for the transesterification *Chem. Eng. J.*, **2011**, *175*, 548.
96. Sankaranarayanan, S.; Antonyraj, C.A.; Kannan, S.; Transesterification of edible, non-edible and used cooking oils for biodiesel production using calcined layered double hydroxides as reusable base catalysts, *Biores. Technol.*, **2012**, *109*, 57.
97. Cantrell, D.G.; Gillie, L.J.; Lee, A.F.; Wilson, K.; Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis, *Appl. Catal. A*, **2005**, *287*, 183.
98. Arai, Y.; Ogawa, M.; Preparation of Co–Al layered double hydroxides by the hydrothermal urea method for controlled particle size, *Appl. Clay Sci.*, **2009**, *42*, 601.
99. Zeng, H.Y.; Deng, X.; Wang, Y.J.; Liao, K.B.; Preparation of Mg-Al hydrotalcite by urea method and its catalytic activity for transesterification, *AIChE J.*, **2009**, *55* (5), 1229.
100. Zeng, H.Y.; Xu, S.; Liao, M.C.; Zhang, Z.Q.; Zhao, C.; Activation of reconstructed Mg/Al hydrotalcites in the transesterification of microalgae oil, *Appl. Clay Sci.*, **2014**, *91*, 16.
101. Castro, C.S.; Garcia, L.C.F.; Assaf, J.M.; The enhanced activity of Ca/MgAl mixed oxide for transesterification, *Fuel Process. Technol.*, **2014**, *125*, 73.
102. Xu, W.; Gao, L.; Jiang, F.; Xiao, G.; In situ synthesis and characterization of Ca–Mg–Al hydrotalcite on ceramic membrane for biodiesel production, *J. Chem. Eng.*, **2015**, *23*, 1035.
103. Lee, A.F.; Bennett, J.A.; Manayil, J.C.; Wilson, K.; Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification, *Chem Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 7887.

104. Nagvenkar, A.; Naik, S.; Fernandes, J.; Zinc oxide as a solid acid catalyst for esterification reaction, *Catal. Commun.*, **2015**, *65*, 20.
105. Macedo, C.C.S.; Abreu, F.R.; Tavares, A.P.; Alves, M.B.; Zara, L.F.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A.Z.; New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil transesterification, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**, *17*, 1291.
106. Corro, G.; Pal, U.; Tellez, N.; Biodiesel production from *Jatropha curcas* crude oil using ZnO/SiO₂ photocatalyst for free fatty acids esterification, *Appl. Catal., B*, **2013**, *129*, 39.
107. Aafaqi, R.; Mohamed, A.R.; Bhatia, S.; Kinetics of esterification of palmitic acid with isopropanol using p-toluene sulfonic acid and zinc ethanoate supported over silica gel as catalysts, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2004**, *79*, 1127.
108. Alves, C.T.; Oliveira, A.; Carneiro, S.A.V.; Silva, A.G.; Andrade, H.M.C.; Melo, S.A.B.V.; Torres, E.A.; Transesterification of waste frying oil using a zinc aluminate catalyst, *Fuel Process. Technol.*, **2013**, *106*, 102.
109. Brum, S.S.; Santos, V.C.; Destro, P.; Guerreiro, M.C.; Esterification of fatty acids using sulfated zirconia and composites activated carbon/sulfated zirconia catalysts, *Quim. Nova*, **2011**, *34* (9), 1511.
110. Faria, E.A.; Marques, J.S.; Dias, I.S.; Andrade, R.D.A.; Suarez, P.A.Z.; Prado, A.G.S.; Nanosized and reusable SiO₂/ZrO₂ catalyst for highly efficient biodiesel production by soybean transesterification, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2009**, *20*, 1732.
111. Tesser, R.; Vitiello, R.; Carotenuto, G.; Sancho, C.G.; Vergara, A.; Torres, P.J.M.; Li, C.; Di Serio, M.; Niobia supported on silica as a catalyst for Biodiesel production from waste oil, *Catal. Sustain. Energy*, **2015**, *2*, 33.
112. Xie, W.; Wang, T.; Biodiesel production from soybean oil transesterification using tin oxide-supported WO₃ catalysts, *Fuel Process. Technol.*, **2013**, *109*, 150.
113. López, A.J.; Morales, I.J.; González, J.S.; Torres, P.M.; Biodiesel production from sunflower oil by tungsten oxide supported on zirconium doped MCM-41 silica, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2011**, *335*, 205.
114. Arantes, A.C.C.; Bianchi, M.L.; Heteropoly Acids: Utilization in Biodiesel and Bioethanol Production and Reuse of Glycerol, *Rev. Virtual Quim.*, **2013**, *5* (5), 959.
115. Lee, A.F.; Wilson, K.; Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel, *Catal. Today*, **2015**, *242*, 3.
116. Monge, J.A.; Trautwein, G.; Lozar, J.P.M.; Biodiesel production by acid catalysis with heteropolyacids supported on activated carbon fibers, *Appl. Catal. A.*, **2013**, *468*, 432,

117. Fu, J.; Chen, L.; Lv, P.; Yang, L.; Yuan, Z.; Free fatty acids esterification for biodiesel production using self-synthesized macroporous cation exchange resin as solid acid catalyst, *Fuel*, **2015**, *154*, 1.
118. Islam, A.; Yap, Y.H.T.; Chan, E.S.; Moniruzzaman, M.; Islam, S.; Nabi, M.N.; Advances in solid-catalytic and non-catalytic technologies for biodiesel production, *Energy Convers. Manage.*, **2014**, *88*, 1200.
119. Gao, L.; Teng, G.; Lv, J.; Xiao, G.; Biodiesel synthesis catalyzed by the KF/Ca– Mg– Al hydrotalcite base catalyst, *Energy Fuels*, **2010**, *24*, 646.
120. Pasupulety, N.; Gunda, K.; Liu, Y.; Rempel, G.L.; Ng, F.T.T.; Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al₂O₃ solid base catalysts, *Appl. Catal. A*, **2013**, *452*, 189.
121. Pires, L.H.O.; Oliveira, A.N.; Monteiro, O.V.; Angélica, R.S.; Costa, C.E.S.; Zamian, J.R.; Nascimento, L.A.S.; Filho, G.N.R.; Esterification of a waste produced from the palm oil industry over 12-tungstophosphoric acid supported on kaolin waste and mesoporous materials, *Appl. Catal., B.*, **2014**, *160*, 122.
122. Brahmkhatri, V.; Patel, A.; Esterification of lauric acid with butanol-1 over H₃ PW 12 O₄₀ supported on MCM-41, *Fuel*, **2012**, *102*, 72.
123. Ilgen, O.; Investigation of reaction parameters, kinetics and mechanism of oleic acid esterification with methanol by using Amberlyst 46 as a catalyst, *Fuel Process. Technol.*, **2014**, *124*, 134.
124. Kovanda, F.; Koulousek, D.; Cílová, Z.; Hulínský, V.; Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions, *Appl. Clay Sci.*, **2005**, *28*, 101.
125. Gelbard, G.; Brès, O.; Vargas, R.M.O.; Vielfaure, F.; Schuchardt, ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1995**, *72* (10), 1239.
126. Guzatto, R.; Dissertação – Otimização da metodologia TDSP para a produção de biodiesel e projeto de planta piloto, *UFRGS, Porto Alegre*, **2010**.
127. Ahmed, A.A.A.; Talib, Z.A.; Hussein, M.Z.; Zakaria, A.; Zn–Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterization, optical and dielectric properties, *Journal of Solid State Chemistry*, **2012**, *191*, 271.
128. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra Of Inorganic and Coordination Compounds: Part A*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2009**, p.1.
129. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra Of Inorganic and Coordination Compounds: Part B*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2009**, p.1.

130. Zeng, H.; Xu, S.; Liao, M.; Zhang, Z.; Zhao, C.; Activation of reconstructed Mg/Al hydrotalcites in the transesterification of microalgae oil, *Appl. Clay Sci.*, **2009**, *43*, 459.
131. Tariq, M.; Ali, S.; Khalid, N.; Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review, *Renew. Sustain. Energy Reviews*, **2012**, *16*, 6303.
132. Zhang, Y.; Wang, L.; Zou, L.; Xue, D.; Crystallization behaviors of hexagonal nanoplatelet MgAl–CO₃ layered double hydroxide, *J. Cryst. Growth*, **2010**, *312*, 3367.
133. Navajas, A.; Arzamendi, G.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M.A.; Odriozola, J.A.; Gandía, L.M.; DRIFTS study of methanol adsorption on Mg–Al hydrotalcite catalysts for the transesterification of vegetable oils *Catal. Commun.*, **2012**, *17*, 189.
134. Othman, M.R.; Rasid, N.M.; Fernando, W.J.N.; Mg–Al hydrotalcite coating on zeolites for improved carbon dioxide adsorption, *Chem. Eng. Sci.*, **2006**, *61*, 1555.
135. Carriazo, D.; Martín, C.; Rives, V.; Thermal Evolution of a MgAl Hydrotalcite-Like Material Intercalated with Hexaniobate, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 4608.
136. Albuquerque, M.C.G.; Urbistondo, I.J.; González, J.S.; Robles, J.M.M.; Tost, J.M.; Castellón, E.R.; López, A.J.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante, C.L.; Torres, P.M.; CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions, *Appl. Catal. A: General*, **2008**, *334*, 35.
137. Braga, V.S.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L.; Macedo, J.L.; Catalyst Materials Based on Nb₂O₅ Supported on SiO₂-Al₂O₃: Preparation and Structural Characterization, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*(3), 690.
138. Rocha, L.L.L.; Ramos, A.L.D.; Antoniosi Filho, N.R.; Furtado, N.C.; Taft, C.A.; Aranda, D.A.G.; Production of Biodiesel by a Two-Step Niobium Oxide Catalyzed Hydrolysis and Esterification, *Lett. Org. Chem.*, **2010**, *7*(7), 571.