



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DA HIDROALCITA
PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

**Autor: Isabela Cristina Curado
Orientador: Grace Ferreira Ghesti**

**Brasília, DF
2014**



ISABELA CRISTINA CURADO

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DA HIDROTALCITA PARA PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Dr^a. Grace Ferreira Ghesti

Co-Orientador: Dr. Emerson Léo Schultz

**Brasília, DF
2014**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

Curado, Isabela Cristina.

Preparação e Aplicação da Hidrotalcita para Produção de Biocombustíveis. Isabela Cristina Curado. Brasília: UnB, 2014. 32 p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2014. Orientação: Grace Ferreira
Ghesti.

1. Palavra Chave. 2. Palavra chave. 3. Palavra chave3 I.
Ghesti, Grace Ferreira. II. Preparação e Aplicação da
Hidrotalcita para Produção de Biocombustíveis

CDU Classificação



REGULAMENTO E NORMA PARA REDAÇÃO DE RELATÓRIOS DE PROJETOS DE GRADUAÇÃO FACULDADE DO GAMA - FGA

Isabela Cristina Curado

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 26/11/2014 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. Dr^a: Grace Ferreira Ghesti, UnB/ IQ
Orientador

Dr^a: Itânia Pinheiro Rodrigues, Embrapa
Membro Convidado

Prof. Dr^a: Juliana Petrocchi Rodrigues, UnB/ FGA
Membro Convidado

Brasília, DF
2014

Esse trabalho é dedicado à minha família e às pessoas especiais na minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus primeiramente pelas bênçãos e por estar sempre presente na minha vida de formas inexplicáveis.

Aos meus pais, Henrique e Tereza, pelo exemplo cotidiano, por sempre confiarem em mim e me proporcionarem as oportunidades para alcançar meus sonhos.

Aos meus irmãos, Camila e Henrique Filho, pelo ombro fraterno em todos os momentos e pelas risadas compartilhadas diariamente.

Aos meus avós, José Carlos e Zulena, Marly e Diógenes (in memoriam) por educarem tão bem meus pais, pelo apoio e palavras de sabedoria. Aos meus tios e tias. À minha família.

Al mio angelo Gabriele Bosco che nonostante siamo lontani, lui è il mio supporto, grazie mille.

Aos meus amigos espalhados pelo Brasil e pelo mundo, dentre esses aqueles que eu tive o prazer de conhecer no meu intercâmbio. Obrigada pelos momentos inesquecíveis.

Aos professores que me acompanharam na caminhada até a graduação, e principalmente a Grace e a Juliana que desde os primeiros semestres confiaram e me auxiliaram tanto no crescimento acadêmico quanto pessoal.

Às pessoas que direta e indiretamente me auxiliaram nessa caminhada, o meu enorme muito obrigada!

“Se um dia tiver que escolher entre o mundo e o amor, lembre-se: se escolher o mundo ficará sem o amor, mas se escolher o amor com ele você conquistará o mundo.”
Albert Einstein

RESUMO

Com o aumento do consumo energético mundial, a forte dependência dos combustíveis fósseis torna-se cada vez mais inviável. Com problemas ambientais, devido à sua combustão, ocasionando emissão de gases poluentes, e ao seu esgotamento de recursos, objetiva-se diversificar a matriz energética, focando nas fontes renováveis. O biodiesel é um biocombustível líquido importante no setor de transportes, e por apresentar grande potencial na substituição parcial, na forma de blends, pesquisas na otimização da sua produção estão sendo realizadas. Nesse contexto, a busca por catalisadores heterogêneos é de extrema importância para processos cada vez mais sustentáveis e para alcançar melhores rendimentos. Pode-se citar, então, a hidrotalcita um composto mineral chamado também de argilas aniônicas e que pode ser sintetizado laboratorialmente. Com vantagens atrativas como recuperação ao final do processo e seu reuso, produção mais limpa de produtos e subprodutos e devido à sua preparação ser considerada de baixo custo e reprodutível, o objetivo desse trabalho é estudá-la teoricamente para posteriormente sintetizá-la e aplicá-la na produção de biodiesel.

Palavras-chave: Hidrotalcita, Catálise Heterogênea, Biodiesel.

ABSTRACT

With the increase of global energy consumption, the strong dependence on fossil fuels becomes increasingly untenable. With environmental problems due to its combustion, resulting greenhouse gas emissions, and depletion of resources, the objective becomes diversify the energy matrix, focusing on renewable sources. Biodiesel is an important liquid biofuels in the transportation sector, and present great potential for partial replacement, in the form of blends, research on optimizing its production are being held. In this context, the search for heterogeneous catalysts is of extreme importance to increase sustainable processes and to achieve better yields. One can then cite the hydrotalcite mineral compound also called anionic clays, which it can be synthesized in a laboratory. With attractive perks like the end of the recovery process and its reuse, cleaner production and products and by-products due to their preparation be considered inexpensive and reproducible, the aim of this work is to study it theoretically subsequently synthesize it and apply it in the production of biodiesel.

Keywords: Hydrotalcite, Heterogeneous Catalysis, Biodiesel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Reação de Transesterificação	18
Figura 2. Mecanismo da Reação para Catalisadores Heterogêneos Básicos	21
Figura 3. Estrutura da hidrotalcita adaptado de Navarrete (2007)	22
Figura 4. Esquema de Possíveis Aplicações da Hidrotalcita	23
Figura 5. Etapas do Processo de Síntese da Hidrotalcita	25

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP - Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis

CHN - Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio.

DRX - Difração de Raios X.

DTA - Análise Térmica Diferencial.

DTG - Termogravimetria Derivada.

FRX/EDX - Fluorescência de raios X por energia dispersiva.

GEE - Gases de efeito estufa

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

TG - Termogravimetria.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3. REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 BIODIESEL	16
3.1.1. Transesterificação.....	17
3.2 CATÁLISE.....	18
3.2.1. Catálise na Transesterificação	18
3.2.1 Mecanismo da Reação de Transesterificação usando Catalisadores Heterogêneos Básicos.....	20
3.3 HIDROALCALINA.....	21
3.3.1. Preparação da Hidroalcalina.....	24
3.3.2. Tratamento Térmico da Hidroalcalina	25
3.3.3. Caracterização da Hidroalcalina.....	26
3.4 APLICAÇÃO DA HIDROALCALINA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	26
3.5 PERSPECTIVAS PARA O TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO 2	28
Bibliografia.....	28

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a principal fonte de energia utilizada são os combustíveis fósseis, que somam cerca de 80,3% do consumo de energia primária do mundo (ESCOBAR et al., 2009). No entanto, há uma série de desvantagens em relação a dependência energética dessas fontes: os recursos estão se esgotando consideravelmente, a alta emissão de gases do efeito estufa a partir de sua queima, e a crescente demanda de energia devido ao desenvolvimento econômico, industrial e dos transportes, principalmente nos países em desenvolvimento (DEMIRBAS, 2009; TARIQ; ALI; NASIRKHALID, 2012).

Desde o começo do século XXI, notou-se uma maior preocupação ambiental, em relação aos gases poluentes altamente prejudiciais provenientes do processo de combustão que utilizam fontes fósseis tanto em aplicações móveis como em estacionárias. Segundo dados da Agência Internacional de Energia - IEA (2011), a emissão desses gases irá mais que dobrar até o ano de 205. Além disso, questões de ordem econômica relacionadas com o aumento dos custos da energia, provocadas pela diminuição das reservas de combustíveis fósseis e/ou pela necessidade de maior tratamento dos gases de exaustão, também têm inquietado a sociedade humana nos últimos anos (DOVI et al., 2009).

Nesse contexto, com a necessidade de novas fontes de energia, econômica, social e ambientalmente sustentáveis, o interesse por fontes renováveis tem se intensificado nos últimos anos. No Brasil, por exemplo, 46,3% da matriz energética nacional é composta por energias renováveis, como biomassa, eólica, solar, hidráulica, dentre outros (EPE, 2011). Destaca-se, então, a biomassa em substituição aos combustíveis fósseis e essa é definida como material orgânico proveniente de plantas, vegetais, resíduos agrícolas, dentre outros (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012). A energia gerada a partir da sua conversão é chamada de bioenergia e pode ser usada em forma de calor, eletricidade e biocombustíveis (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014).

O termo biocombustíveis engloba combustíveis produzidos a partir da biomassa, sendo esses sólidos, como o biocarvão, gasosos, como o biogás e o biohidrogênio, ou líquidos, como o biodiesel e o bioetanol. Esses biocombustíveis

líquidos apresentam grande potencial, no que tange o setor de transportes, de não só complementar os combustíveis fósseis, com na forma de blends, mas também de substituí-los completamente (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2011; DEMIRBAS, 2009).

Dentre esses, ressalta-se o biodiesel, que é cada vez mais utilizado, principalmente no setor de transportes (DEMIRBAS, 2009). Considerado um combustível biodegradável, proveniente de fontes oleaginosas vegetais e/ou animal, esse possui algumas vantagens sobre o diesel, como redução nas emissões de dióxido de enxofre (SO₂) e fuligem, além de constituído de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, compostos que existem naturalmente no meio ambiente. Com isso, em algumas regiões do mundo, a demanda para a sua produção deve dobrar ou triplicar até 2020 (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014; ZABETI; DAUD; AROUA, 2009).

Para sua produção, o processo mais utilizado é a reação de transesterificação, ou seja, a reação de triglicerídeos (óleos e gorduras vegetais ou animais) com um álcool na presença de um catalisador. Além do biodiesel, é gerado um subproduto, o glicerol (HELWANI et al., 2009). Nessa reação, há vários fatores que interferem o seu rendimento, como o catalisador utilizado. Com isso, o interesse na pesquisa na área de biocombustíveis está cada vez mais voltado ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014). A escolha de um catalisador apropriado que atenda às características físico-químicas do processo para um melhor rendimento, considerando as condições adequadas de reação, é um dos grandes desafios das indústrias recentemente (HELWANI et al., 2009; ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014).

A hidrotalcita, dentre as suas diversas aplicações, pode ser utilizada como catalisador heterogêneo (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Devido à sua alta atividade catalítica, e alta resistência na presença de água e ácidos graxos livres, o seu estudo se torna favorável, visto que essas suas características são relevantes no que diz respeito aos fatores que interferem a reação de transesterificação (SANTACESARIA et al., 2012; HELWANI et al., 2009).

Devido às suas vantagens comerciais, citadas por Cavani, Trifirò e Vaccari (1991), o estudo desse catalisador tem como principais motivos sua fácil reprodutividade e baixo custo, e, com isso, esse trabalho visa analisar e preparar a

hidrotalcita, caracterizando-a, a fim de aprofundar seu potencial no que tange a produção de biodiesel.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo do trabalho é realizar uma pesquisa bibliográfica para a preparação e síntese da hidrotalcita e estudar sua aplicação para a produção de biodiesel.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos:

- Estudar a preparação da hidrotalcita para a produção de biodiesel;
- Preparar o catalisador e caracterizá-lo com algumas técnicas tais como difração de raio X (DRX), análise elementar (CHNS/EDX/FRX) e análises térmicas (TG/DTG/DTA);
- Analisar sua aplicação para a produção de biodiesel.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

Os biocombustíveis podem ser definidos como combustíveis produzidos a partir da biomassa, sendo esses líquidos, gasosos ou sólidos. (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA, 2011). O Brasil, que é considerado o segundo maior produtor de biocombustíveis esses foram responsáveis por fornecer cerca de 23% da energia no setor de transporte rodoviário em 2009 (CRUZ; SOUZA; CORTEZ, 2014).

Dentre as suas inúmeras vantagens, esses possuem grande potencial ambiental, por serem mais biodegradáveis que os combustíveis de fontes fósseis e contribuírem para a sustentabilidade, principalmente em relação aos gases do efeito estufa (GEE), pois o dióxido de carbono CO₂ liberado na combustão dos mesmos é absorvido pela biomassa durante a fase de crescimento, além de que podem trazer benefícios econômicos aos consumidores (DERMIRBAS,2008). A redução das emissões de GEE provenientes do uso de biocombustíveis é cerca de 35% em relação ao combustível fóssil (DEMIRBAS, 2009).

3.1 BIODIESEL

O biodiesel é um biocombustível proveniente a partir de fontes oleaginosas de origem vegetal e também de gordura animal produzido a partir da reação de transesterificação, sendo essa a mais comum para sua produção (HELWANI et al., 2009; TARIQ; ALI; NASIRKHALID, 2012).

É considerado um biocombustível mais biodegradável e quimicamente menos tóxico que o diesel. Além disso, suas vantagens como baixa emissão de gases de efeito estufa, como o dióxido de carbono, se torna uma opção cada vez mais viável para a inserção em motores diesel. Algumas características físico-químicas que podem ser citadas são: alto ponto de fulgor, boa lubrificação e alta cetanagem (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014; ZABETI; DAUD; AROUA, 2009).

O biodiesel no Brasil atualmente é definido como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da

transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no regulamento técnico” segundo dados atualizados descritos na Resolução da ANP nº45 de 26/08/2014. Além da responsabilidade de regular e fiscalizar esse biocombustível, a ANP (Agência Nacional do Petróleo) determina especificações técnicas em relação às características físico-químicas que se baseiam por meio de normas nacionais, como a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), e internacionais, como a da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN) (ANP, 2014).

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, o PNPB, foi criado em dezembro de 2004, com o objetivo de gerir a produção de biodiesel no País. Com isso a mistura de biodiesel ao diesel fóssil iniciou-se na mesma época, porém com caráter autorizativo. A introdução regulamentada do biodiesel na matriz energética brasileira se deve ao fato da aplicação da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que tornou obrigatório a adição inicial de 2% de biodiesel ao diesel comercializado. Atualmente, esse percentual é de 7%, devido à Medida Provisória 647/2014. Dentre os benefícios citados pelo próprio programa, cita-se: reduzir as importações do diesel, contribuir para preservar o meio ambiente, promover a inclusão social, através da agricultura familiar, pois estimula a formação de cooperativas de produtores, reforçar o uso de fontes renováveis, diversificar a matriz energética (MME, 2004, 2014).

3.1.1. Transesterificação

Sendo o método mais usado comercialmente para produzir biodiesel é a transesterificação, que consiste na reação entre um mol de triglicerídeo (fonte oleaginosa ou gordura animal) com 3 mols de um álcool de cadeia curta, geralmente metanol e etanol, sendo o metanol amplamente utilizado devido à sua disponibilidade e de baixo custo (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009; ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014). Assim, na presença de um catalisador ocorre a formação de 3 mols de ésteres (biodiesel) e 1 mol de subproduto: o glicerol, como observado na Fig. (1) adaptada de Ellabban, Abu-rub e Blaabjerg (2014).

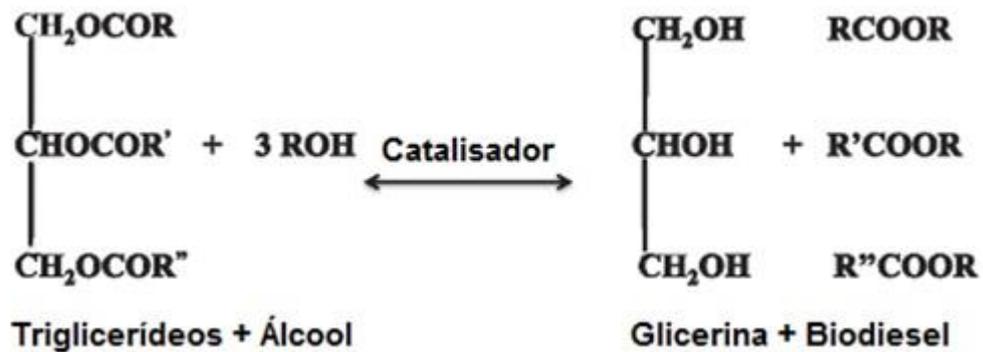


Figura 1. Reação de Transesterificação

Como é uma reação reversível, o excesso de álcool torna-se uma alternativa para deslocar o equilíbrio da reação para os produtos (HELWANI et al., 2009). Outros fatores que influenciam na reação de transesterificação são a natureza da matéria-prima, quantidade e tipo de catalisador e condições experimentais como (tempo de reação, grau de agitação, proporção álcool e óleo, temperatura) (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014; HELWANI et al., 2009).

3.2 CATÁLISE

A indústria química desenvolveu-se de forma intensa nos últimos anos. A catálise está presente em cerca de 90% dos processos químicos em ao menos um dos passos das reações. A definição de catalisador segundo União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) é: “uma substância que aumenta a velocidade da reação sem modificar a energia padrão global de Gibbs da reação.” Para catálises mais eficientes, são necessárias melhorias na seletividade e na atividade catalítica do catalisador (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

3.2.1. Catálise na Transesterificação

Existem dois tipos de catalisadores: os homogêneos e os heterogêneos, e ambos sendo divididos em básicos e ácidos. Os catalisadores homogêneos são os mais utilizados pela indústria (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014).

Os catalisadores homogêneos são compostos que estão no mesmo estado físico que os reagentes, e por isso uma das suas maiores desvantagens é a questão da sua recuperação e reutilização no final do processo, pois a sua separação dos produtos requer mais equipamentos o que pode ocasionar gastos maiores na produção (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009). Dessa forma, a sua utilização torna-se limitada (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014).

Os catalisadores básicos, como o NaOH e o KOH, apesar de serem de baixo custo e alta atividade catalítica, (TARIQ; ALI; NASIRKHALID, 2012) são cáusticos e higroscópicos (HELWANI et al., 2009). Além disso, na presença de ácidos graxos livres na fonte de triglicerídeos, esses passam a ser consumidos na reação, favorecendo a formação de sabão (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014) e diminuindo seu rendimento (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009). Outro problema na sua utilização é no processo de lavagem, pois são utilizadas grandes quantidades de água para a eliminação do catalisador (REYERO et al., 2013).

Na transesterificação também podem ser empregados catalisadores homogêneos ácidos, como o H_2SO_4 , pois são insensíveis a presença de ácidos graxos livres, porém o tempo de reação é lento. Entretanto, a sua alta corrosividade exige equipamentos mais sofisticados, resistentes à corrosão (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009; ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014).

O outro tipo de catalisador, os heterogêneos, estão sendo cada vez mais pesquisados, com o objetivo de desenvolvê-los e otimizá-los (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014). Benéficos ao meio ambiente, por estarem em um estado diferente dos reagentes, e apresentarem facilidades em sua recuperação, esses podem ser reusados e regenerados, sendo assim, aplicáveis também em processos contínuos (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009). Os de caráter ácido apresentam desempenho inferior quando comparados aos de caráter básico. Esses, apesar de apresentarem algumas desvantagens como, altas temperaturas e maior tempo de reação para obtenção de altos rendimentos, (LI et al., 2011) são resistentes as condições extremas de reação como alta pressão e temperatura (HELWANI et al., 2009).

Por esse motivo, uma gama de catalisadores básicos vem sendo pesquisados para a síntese do biodiesel. Alguns exemplos são: óxidos metálicos como CaO, MgO, SrO, os carbonatos $MgCO_3$, $BaCO_3$, zeólitas básicas e as hidrotalcitas

(HELWANI et al., 2009; SEMWAL et al., 2011). As zeólitas, apesar de apresentarem alta seletividade, na produção de biodiesel podem não apresentar altas performances devido à sua limitação quanto ao tamanho da molécula a ser sintetizada, pois seus canais podem dificultar a passagem de moléculas maiores e assim, sua difusão no espaço cristalino. Já as hidrotalcitas possuem características favoráveis na produção de biodiesel, pois a presença de água, apesar de comprometer a atividade de alguns catalisadores heterogêneos, pouco afeta as hidrotalcitas (TAPANES, 2008). Essas últimas possuem vantagens como o fácil preparo e de baixo custo (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014). Além disso, devido às suas características, essas estão substituindo os catalisadores líquidos como NaOH, e KOH com o objetivo de reduzir a geração de efluentes nos processos (TICHIT et al., 1995).

3.2.1 Mecanismo da Reação de Transesterificação usando Catalisadores Heterogêneos Básicos

Hidrotalcita é um catalisador heterogêneo sólido de caráter básico utilizado na produção de biodiesel. Sua atividade é caracterizada por possuir sítios ativos de Bronsted e Lewis (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014).

A explicação do mecanismo da reação é classificada como catálise de Bronsted e Lewis. Como a literatura não justifica claramente o mecanismo que ocorre na superfície do catalisador, duas hipóteses existem para a reação de transesterificação: a do tipo sítio único, baseada no mecanismo de Eley-Rideal (modelo ER), e a de sítios duplos, baseada no mecanismo de Langmuir e Hinshelwood, de sítios duplos (modelo LH) (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011; SHARMA et al., 2011). No entanto, segundo Sharma et al (2011) e Endalew, Kiros e Zanzi (2011), o modelo ER é o mais considerado para fundamentar a catálise heterogênea na transesterificação.

A reação dos sítios básicos de Lewis ou Bronsted inicia-se pela interação do álcool com o catalisador. A partir dessa interação o grupo alcóxido é formado, o qual interage com os triglicerídeos, atacando o carbono do grupo carbonila, de forma a aumentar a conversão do óleo em produtos (biodiesel e glicerol). Em seguida, ocorre a protonação desse carbono, levando ao aumento da sua eletrofilicidade e tornando-o mais vulnerável para o ataque nucleofílico (SHARMA et al., 2011). Esse é o

mecanismo ER, esquematizado na Fig (2). Quanto mais básicos os sítios ativos, mais favorável é a formação das espécies alcóxido, influenciando assim, a velocidade da reação (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014).

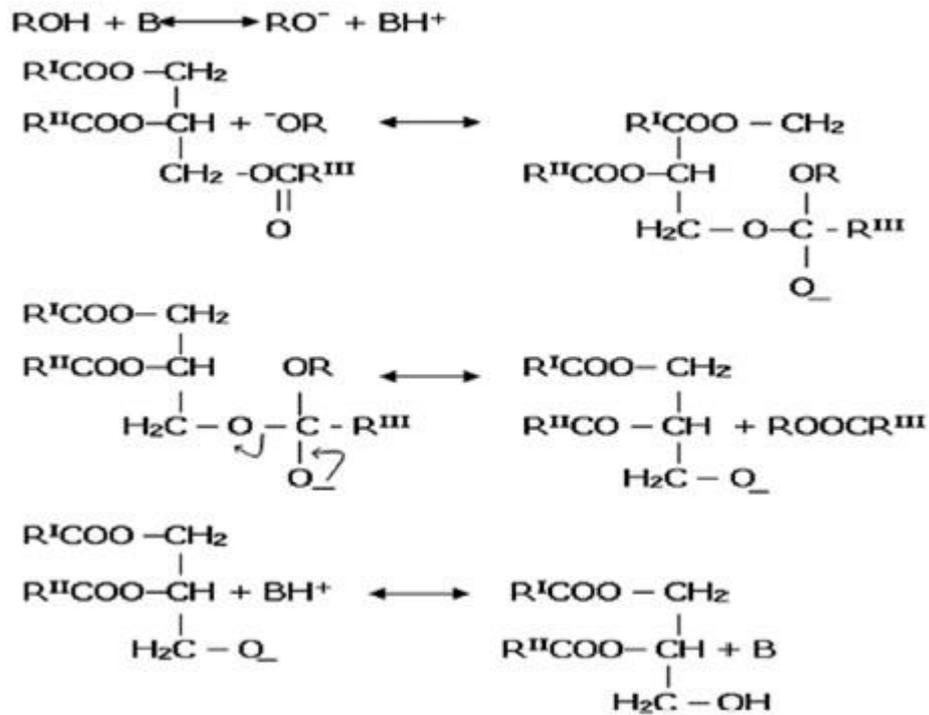
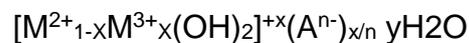


Figura 2. Mecanismo da Reação para Catalisadores Heterogêneos Básicos

3.3 HIDROTALCITA

Segundo Villanueva (2005) e Navarrete (2007), os compostos de hidrotalcita são materiais representados pela seguinte forma geral:



Sendo:

M^{2+} = cátion metálico divalente;

M^{3+} = cátion metálico trivalente;

A^{n-} = ânion de compensação;

y = moléculas de água;

x = fração de cátions trivalentes $\text{M}^{3+}/[\text{M}^{3+} + \text{M}^{2+}]$

Ligada ao mineral natural brucita $Mg(OH)_2$, a hidrotalcita mineral possui como cátion metálico divalente o Magnésio (Mg) e o Alumínio (Al), como trivalente. O ânion presente é o carbonato CO_3^{2-} (ANDRADE, 1997), o valor de x é igual a 0,25, e, e a quantidade de mols de moléculas de água são 4. Assim, sua fórmula molecular atual é $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Os compostos de hidrotalcita, que podem ser sintetizados ou naturais, são conhecidos como argilas aniônicas. Devido à substituição parcial dos cátions divalentes (Mg^{+2}) por cátions trivalentes (Al^{+3}), forma-se uma carga positiva na folha de hidroxila. Assim, os ânions (CO_3^{2-}) aloca-se nas camadas intermediárias de forma a compensar o excesso de cargas positivas. Com isso, define-se como hidroxicarbonatos carregados positivamente com as suas camadas preenchidas com ânions e moléculas de água, representado pela Fig (3) (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012; NAVARRETE, 2007; CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

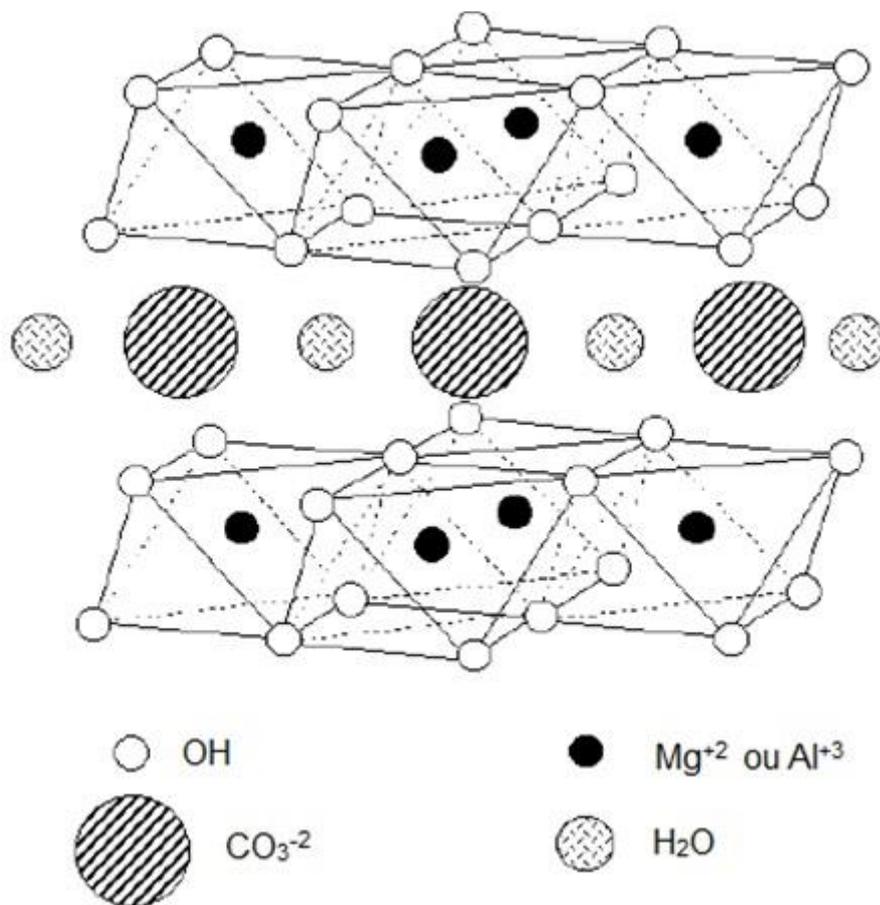


Figura 3. Estrutura da hidrotalcita adaptado de Navarrete (2007)

Segundo Navarrete (2007), a hidrotalcita possui várias funções importantes em processos catalíticos e devido à sua versatilidade, é possível realizar modificações para obter melhores resultados. Dessa forma, é aplicável em diversas áreas, como catalisadores heterogêneos, em processos de hidrogenação e reforma, adsorventes e trocadores de íons, como observado na Fig (4) (GALINDO et al., 2014; CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). É possível justificar tal aplicabilidade devido às constantes trocas aniônicas, sua capacidade adsorvente, sua extensa área superficial e também a estabilidade e homogeneidade dos produtos gerados (HELWANI et al., 2009).

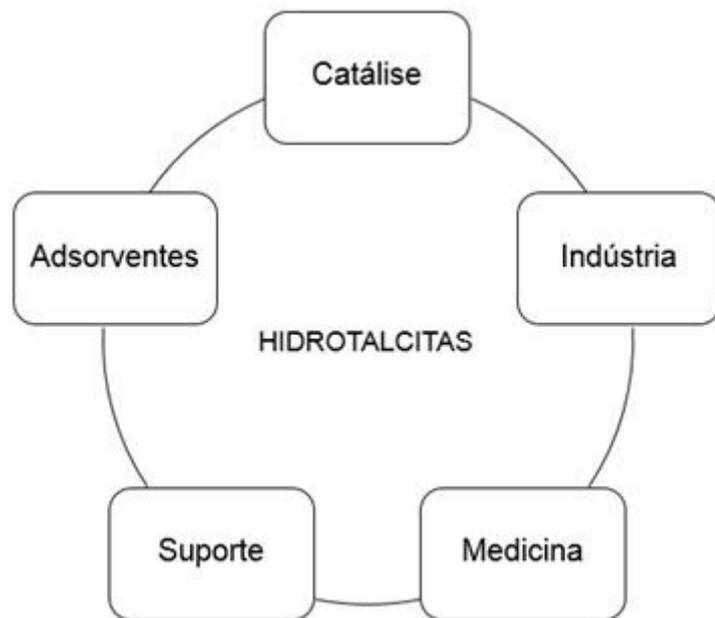


Figura 4. Esquema de Possíveis Aplicações da Hidrotalcita

Segundo Cavani, Trifirò e Vaccari (1991), com o avanço dos estudos sobre a hidrotalcita tanto no que se refere a sua caracterização quanto a sua preparação, essa se tornou o foco de várias pesquisas e descreveu sua síntese de caráter simples e de baixo custo.

Um ponto interessante na síntese da hidrotalcita citado em Galindo et al (2014), é o aproveitamento e reciclagem de materiais residuais e perigosos da indústria. Dentre esses, os resíduos de alumínio provenientes do processo de fusão e também a partir dos restos de altos-fornos.

3.3.1. Preparação da Hidrotalcita

Para a preparação da hidrotalcita pode ser realizada a partir dos seguintes métodos: síntese e tratamento hidrotérmico, método de troca, e precipitação (ANDRADE, 1997). Esse último, segundo Cavani, Trifirò e Vaccari (1991), é reconhecido como o mais confiável e reprodutível e sendo assim o mais utilizado (NAVARRETE, 2007).

De acordo com diversos autores como, Galindo et al (2014), Andrade (1997), Climent et al (2004), Villanueva (2005), dentre outros, o método mais utilizado é o da co-precipitação e esse foi classificado ainda como o mais confiável e estável (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014).

Esse método consiste em dois ou mais cátions que se precipitam juntos, a partir da mistura de duas soluções aquosas, A e B, sendo formadas por uma contendo sais metálicos, agentes precipitantes, e a outra de caráter básico. Ocorre assim a titulação da solução A na B, realizada lentamente (VILLANUEVA, 2005; ANDRADE, 1997).

A formação dos cristais está associada principalmente ao método de preparação. Dentre esses fatores que interferem o processo de cristalização destaca-se o envelhecimento, que é uma das etapas de preparo após a adição das soluções, que afeta, dependendo do seu tempo e sua temperatura, o tamanho e morfologia dos cristais e área superficial (ANDRADE, 1997).

É importante introduzir o conceito de paracristalização que é o estado intermediário entre totalmente cristalizado e a fase amorfa. A importância disso se dá pela formação de defeitos que impedem a recristalização que é dada pela diminuição desses defeitos e conseqüentemente o aumento do grão, ocasionando a desativação do catalisador (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Outro passo do processo de preparação é a calcinação. Na ausência desse tratamento térmico, a hidrotalcita não apresenta atividade catalítica para a finalidade proposta nesse trabalho. Sendo assim uma etapa importante na sua síntese (XIE; PENG; CHENA, 2006).

Pode-se inferir, então, segundo os autores Villanueva (2005), Andrade (1997) que o método pode ser esquematizado como representado na Fig (5), adicionando

também ao processo as etapas de filtração e lavagem, com o a finalidade de eliminar os íons da solução básica utilizada na precipitação, e a de secagem, para a retirada da água antes da calcinação (LOTINA, 2012).

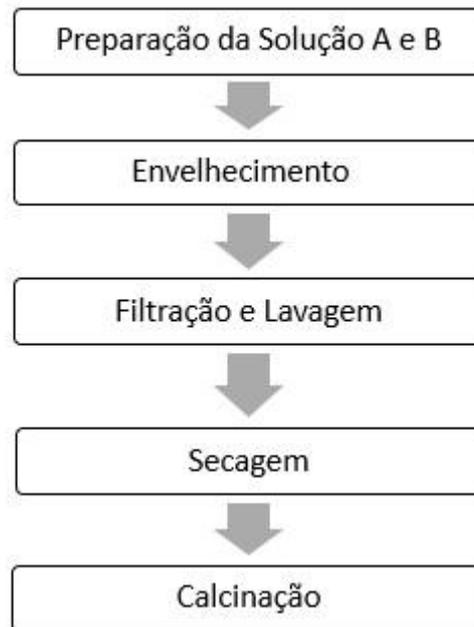


Figura 5. Etapas do Processo de Síntese da Hidrotalcita

3.3.2. Tratamento Térmico da Hidrotalcita

O processo de calcinação é importante para a definição da atividade dos catalisadores (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014). Esse induz a desidratação, desidroxilação, e a perda dos ânions nas camadas, resultando na mistura de óxidos de estrutura MgO.

Com a desidratação e a descarbonilação, ocorre a perda da água interlamelar e a eliminação e decomposição dos ânions carbonatos, respectivamente. Ambos favorecem a ativação do catalisador e o controle dos ânions carbonatos interferem também na basicidade (TICHIT et al., 1995).

Além disso, acontece a formação de óxidos simples ou óxidos mistos, onde a diferença de eletronegatividade dos elementos, aumenta a basicidade, caracterizando mudanças em suas propriedades físico-químicas, como dispersão

homogênea dos elementos e áreas superficiais específicas elevadas (NAVARRETE, 2007; CLIMENT et al., 2004; VILLANUEVA, 2005).

Os sítios básicos estão diretamente associados a presença dos grupos hidroxilas, de íons O_2^- e de sítios ativos de Lewis (XIE; PENG; CHENA, 2006; SHARMA et al., 2011; CANTRELL et al., 2005).

Além disso, ao final da sua utilização, como a hidrotalcita possui o efeito memória, isso significa que a sua recuperação a forma original pode ser feita com o processo térmico, com uma solução de ânions através da adsorção, ou através da exposição ao ar, sendo sua reutilização vantajosa (GALINDO et al., 2014; CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Assim, após o processo de calcinação, as expectativas para o catalisador são que esse possua uma grande área superficial, estabilidade térmica, propriedades básicas, e haja formação de uma mistura homogênea de óxidos, de pequenos cristais, e do efeito memória (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

3.3.3. Caracterização da Hidrotalcita

Para a análise das características previstas para o catalisador, como área superficial, estabilidade térmica, formação de uma mistura homogênea de óxidos e pequenos cristais, se faz necessário a caracterização a partir de algumas técnicas, para comparação e verificação (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

3.4 APLICAÇÃO DA HIDROTALCITA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

As hidrotalcitas possuem alta atividade catalítica e são bastante resistentes a presença de água e ácidos graxos livres, tornando-se sugestivo para a aplicação na produção de biodiesel (SANTACESARIA et al., 2012).

Na aplicação para a produção de biodiesel, observa-se a variações em alguns elementos, como a vazão da solução A na solução B, temperatura e tempo tanto do processo de envelhecimento, quanto da secagem do material filtrado. Além disso, a temperatura e a rampa de aquecimento na calcinação é definida a partir da finalidade do catalisador, pois alguns autores concluíram que para a produção de

biodiesel, a hidrotalcita não calcinada não apresenta atividade catalítica (SILVA et al., 2010).

Alguns autores relataram altos índices de conversão dos triglicerídeos em biodiesel a partir da preparação da hidrotalcita pelo método da co-precipitação a pH constante. Siano et al (2008), por exemplo, estudou a atividade catalítica da hidrotalcita, sendo essa preparada através do método da co-precipitação a pH constante, a partir de uma solução aquosa (A) de nitratos de magnésio $Mg(NO_3)_2$ e alumínio $Al(NO_3)_3$ com uma solução (B) de NaOH e Na_2CO_3 . Essa última (B) foi titulada com a solução (A), em uma razão de 1cm³/min, em vigorosa agitação por 4 horas. O tempo de envelhecimento caracterizou-se por 24h a 65°C e logo depois filtrados, até a água de lavagem atingir pH 7. Foram secos a 85°C por 14h e os sólidos foram calcinados a 500°C por 14h. Diversificando as razões molares entre Mg/Al, a mais ativa foi na razão 3 para 8. Ele, então, patenteou a aplicação desse catalisador na produção de biodiesel a partir de óleo de soja. Foram testadas condições extremas, como óleos com altas quantidades de água (10.000 ppm) e a conversão foi de 92%, com uma hora de reação, utilizando 5% de catalisador m/m% e a razão em peso de álcool/óleo de 0,45, com a temperatura de reação de 180°C (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009).

Outro autor que investigou a atividade catalítica da hidrotalcita na produção de biodiesel a partir de óleo de soja foi Serio et al (2006). A preparação foi a partir do método da co-precipitação nas mesmas condições apresentadas por Siano et al (2008), ambos tiveram como referência Mckenzie, Fishel e Davis (1992). Um ponto interessante na sua pesquisa foi relacionar a atividade catalítica dos óxidos de alumínio e magnésio separadamente e comparar com as diferentes proporções da razão Mg/Al na preparação da hidrotalcita. Assim, concluiu-se que a atividade catalítica da hidrotalcita, correlacionada com a sua porosidade, foi maior que os compostos óxidos. Apesar das altas temperaturas utilizadas, 215–225 °C, utilizou-se 1 m/m.% de catalisador e a proporção metanol/óleo em peso foi de 0,45. O rendimento em biodiesel foi de 94% (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009).

Outra forma de desenvolver a reação de transesterificação é dada pela alteração do catalisador, realizando, por exemplo, impregnações para melhor sua área superficial e sua conversão e também pela escolha de uma outra fonte oleagionosa.

Nesse contexto, o autor Trakarnpruk e Porntangjitlikit (2008) que sintetizou a hidrotalcita Mg-Al a partir do mesmo método da co-precipitação, porém com 3 horas de agitação na titulação entre as soluções A e B. Além disso, a secagem foi realizada a 100°C por 18h e a calcinação foi a temperatura de 450°C por 35h. Foi realizada a impregnação de acetato de potássio e depois calcinada a 500°C por 2h. Dessa forma, a reação de transesterificação com metanol obteve 96,9% de conversão e 86,6% de rendimento, nas condições de 6h a 100°C na proporção 30:1 de metanol/óleo.

3.5 PERSPECTIVAS PARA O TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO 2

Portanto, como apresentado nesse trabalho, a hidrotalcita apresenta grande potencial para a produção de biodiesel, sendo assim uma escolha coerente para o estudo. Os fatores que interferem a produção final desses biocombustíveis começam na correta preparação e caracterização do catalisador e nas condições reacionais da transesterificação para assegurar o melhor rendimento possível. Dessa forma, para o Trabalho de Conclusão de Curso 2, objetiva-se preparar a hidrotalcita, caracterizá-la de forma a analisar as suas características físico-químicas e aplicá-la em um estudo de caso para a produção de biodiesel.

Bibliografia

Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis. **RESOLUÇÃO ANP Nº 45.** Agosto, 2014. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml> Acesso em: 10 out. 2014.

ANDRADE, Rita de Cássia dos Santos. **REMOÇÃO DE Cr(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO ARGILAS ANIÔNICAS TIPO HIDROT ALCITA.** 1997. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

CANTRELL, David G. et al. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis: A: General.** p. 183-190. 13 maio 2005.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A.. HYDROTALCITE-TYPE ANIONIC CLAYS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS. **Catalysis Today.** p. 173-301. 1991.

CLIMENT, M.j. et al. Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures. **Journal Of Catalysis.** p. 316-326. abr. 2004.

CRUZ, Carlos H. Brito; SOUZA, Glauca Mendes; CORTEZ, Luiz A. Barbosa. Chapter 11 – Biofuels for Transport. **Future Energy (second Edition): Improved, Sustainable and Clean Options for our Planet.** p. 215-244. 2 jan. 2014.

Dante Siano; Mario Nastasi; Elio Santacesaria. **Processo para a produção de ésteres de ácidos graxos e glicerina.** BR nº PI 0517657-3, 09 nov. 2005, 14 out. 2008.

DEMIRBAS, Ayhan. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion And Management.** p. 2106-2116. 10 abr. 2008.

DEMIRBAS, Ayhan. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. **Applied Energy.** p. 108-117. 22 maio 2009.

DOVÌ, Vincenzo Giorgio et al. Cleaner energy for sustainable future. **Journal Of Cleaner Production.** p. 889-895. 16 mar. 2009.

ELLABBAN, Omar; ABU-RUB, Haitham; BLAABJERG, Frede. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. **Renewable And Sustainable Energy Reviews.** p. 748-764. 6 ago. 2014.

Empresa de Pesquisa Energética. **Plano Decenal de Expansão de Energia – PDE 2020:** Matriz energética terá aumento de participação das renováveis nesta década. 2011. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/imprensa/PressReleases/20110606_1.pdf>. Acesso em: 10 out. 2014.

ENDALEW, Abebe K.; KIROS, Yohannes; ZANZI, Rolando. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. **Biomass And Bioenergy.** , p. 3787-3809. 3 jul. 2011.

ESCOBAR, José C. et al. Biofuels: Environment, technology and food security. **Renewable And Sustainable Energy Reviews.** , p. 1275-1287. set. 2009.

FECHETE, Ioana; WANG, Ye; VÉDRINE, Jacques C.. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today.** , p. 2-27. 10 maio 2012.

GALADIMA, Ahmad; MURAZA, Oki. Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: A critical review. **Energy.** , p. 1-12. jun. 2014.

GALINDO, R. et al. Hydrotalcite-like compounds: A way to recover a hazardous waste in the aluminium tertiary industry. **Applied Clay Science.** , p. 41-49. mar. 2014.

HELWANI, Z. et al. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology.** , p. 1502-1514. 25 jul. 2009.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA (França) (Org.). **Technology Roadmap: Biofuels for Transport.** Paris: International Energy Agency - IEA, 2011. 52 p.

LI, Yihuai et al. Preparation, characterization and application of heterogeneous solid base catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Biomass And Bioenergy.** , p. 2787-2795. 24 mar. 2011.

LOTINA, Ana M^a Serrano. **Obtención de hidrógeno a partir de biogás mediante catalizadores derivados de hidrotalcita.** 2012. 264 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2012.

MCKENZIE, Andrew L.; FISHEL, Christopher T.; DAVIS, Robert J.. Investigation of the Surface Structure and Basic Properties of Calcined Hydrotalcites. **Journal Of Catalysis.** , p. 547-561. jun. 1992.

Ministério de Minas e Energia. **BIODIESEL: O NOVO COMBUSTÍVEL DO BRASIL.** Abril, 2004. 12 p. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/galerias/arquivos/biodiesel/cartilha_biodiesel_portugues.pdf> Acesso em: 10 out. 2014.

Ministério de Minas e Energia. **BIODIESEL: PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL.** Brasília, DF. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html>> Acesso em: 10 out. 2014.

NAVARRETE, Maria Elia Cabrera. **PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE HIDROTALCITAS MgAlCr CALCINADAS NA CONVERSÃO DE ETANOL.** 2007. 246 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

REYERO, I. et al. Structured catalysts based on Mg-Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel. **Catalysis Today.** , p. 211-219. 21 maio 2013.

- SANTACESARIA, E. et al. Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. **Catalysis Today**. , p. 2-13. 06 jun. 2012.
- SEMWAL, Surbhi et al. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**. , p. 2151-2161. 23 out. 2011.
- SERIO, M. di et al. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. **Industrial Engineering Chemistry Research**. , p. 3009-3014. Não é um mês válido! 2006.
- SHARMA, Yogesh C. et al. Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. **Fuel**. , p. 1309-1324. Não é um mês válido! 2011.
- SILVA, Carla Cristina C.m. et al. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. **Fuel Processing Technology: Fuel Processing Technology**. , p. 205-210. 2010.
- TAPANES, Neyda de la Caridad Om. **Produção de biodiesel a partir da transesterificação de Óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas lin*): Estudo teórico e experimental**. 2008. 204 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
- TARIQ, Muhammad; ALI, Saqib; NASIRKHALID. Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**. , p. 6303-6316. 30 ago. 2012.
- TICHIT, Didier et al. Textural Properties and Catalytic Activity of Hydrotalcites. **Journal Of Catalysis**. , p. 50-59. mar. 1995.
- TRAKARNPRUK, Wimonrat; PORNTANGJITLIKIT, Suriya. Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. **Renewable Energy**. , p. 1558-1562. 2008.
- VILLANUEVA, Sandra Bizarria Lopes. **Preparação e Caracterização de Hidrotalcitas Mg/Al Calcinadas e suas Propriedades Catalíticas para Reações de Conversão de Etanol**. 2005. 238 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- XIE, Wenlei; PENG, Hong; CHENA, Ligong. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**. , p. 24-32. 2006.
- ZABETI, Masoud; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan; AROUA, Mohamed Kheireddine. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**. , p. 770-777. 21 mar. 2009.

