

ÓXIDOS METÁLICOS DERIVADOS DE MATERIAIS TIPO HIDROTALCITAS CONTENDO Ga³⁺ COMO CATALISADORES PARA SÍNTESE DE BIODIESEL ETÍLICO

Marcelo Mancini^a, Adonis Coelho^a, Olavo M. Perrone^a, João C. Thomeo^b e Mauricio Boscolo^{a,*}

^aDepartamento de Química e Ciências Ambientais, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 15054-000 São José do Rio Preto – SP, Brasil

^bDepartamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 15054-000 São José do Rio Preto – SP, Brasil

Recebido em 23/09/2016; aceito em 01/02/2017; publicado na web em 29/03/2017

METAL OXIDES FROM LIKE-HYDROTALCITES MATERIALS MODIFIED WITH Ga³⁺ AS CATALYSTS FOR ETHYL BIODIESEL SYNTHESIS. Summary: The synthesis of like-hydrotalcites materials (layered double hydroxides - LDHs) with molecular formula Mg_xM³⁺_y(CO₃)(OH)₁₆·4H₂O in different ratios Mg²⁺/M³⁺ where M³⁺ is Al³⁺, Ga³⁺ or both was carried out by the coprecipitation method to be applied in the transesterification reactions for synthesis of ethyl biodiesel from soybean oil and ethanol. The reactions were processed for 12 hours at 120 °C at a molar ratio oil/ethanol (1/20) with 20% (m/m) of the catalyst in relation to the oil mass, and the products were quantified by GC-FID. With the introduction of Ga³⁺ in the solid, some physicochemical characteristics of LDHs were kept based in the data from X-ray pattern diffraction (XRD), vibrational spectrometry (ATR-FTIR), and scanning electron microscopy (SEM), but changes from thermogravimetric analysis (TGA), superficial area (BET), and the acidity/basicity properties were observed. Typical hydrotalcite with Mg²⁺/M³⁺ = 3 was used as reference material and reach 45.1% of biodiesel conversion. Although the best conversion result (77.6%) was reached from the solid without Ga³⁺ and with Mg²⁺/M³⁺ ratio 4/1, there is an interesting correlation between the catalytic activities and the physicochemical properties of the solids with Ga³⁺ and their respective homologous materials as discussed in this work.

Keywords: ethyl biodiesel; bioenergy; hydrotalcites; metal oxides; heterogeneous catalysis.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um biocombustível composto por mistura de ésteres alquílicos produzidos a partir de álcoois de cadeias curtas, principalmente metanol e etanol, e glicerídeos graxos de origem vegetal ou animal,¹ e reconhecidamente causa menos impacto ambiental que o petrodiesel. Dados divulgados em 2016 pelo Ministério de Minas e Energia indicam que as principais matérias-primas graxas empregadas no Brasil são: óleo de soja (78%), gordura bovina (19%), óleo de algodão (2%), e outros óleos (0,9%).²

Segundo a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis),³ em 2008, a adição de 2% de biodiesel ao petrodiesel passou a ser obrigatória, aumentando para 4% em 2009, 5% em 2010 e 7% em 2014. A produção nacional em 2015 atingiu 3,9 milhões de litros, e o governo brasileiro autorizou o uso voluntário de até 20% de biodiesel em frotas privadas, consumidores rodoviários atendidos por ponto de abastecimento, e de 30% em transporte ferroviário, uso agrícola e industrial.

Embora o uso de etanol seja menos frequente para a reação de transesterificação devido a sua higroscopicidade, o etanol é particularmente interessante para o Brasil em função da base industrial sucroalcooleira instalada e também pela baixa toxicidade deste álcool, comparada com a do metanol.

A principal rota sintética comercial na produção de biodiesel envolve a reação de transesterificação entre matéria graxa e metanol por catálise alcalina homogênea usando NaOH ou KOH como catalisadores, pois apresenta baixo custo e elevados rendimentos, além da reação ocorrer em condições brandas de temperatura e sob pressão atmosférica.⁴ No entanto esta rota apresenta fatores negativos como o não reaproveitamento do catalisador, produção de grande volume

de efluentes, necessidade de óleos com baixo teor de umidade e com teor total de ácidos graxos livres não superior a 0,5% em peso para evitar a formação de sabão, o que dificulta o processo de purificação do produto final.⁵ Apesar de mais lenta e corrosiva, a catálise ácida homogênea também pode ser empregada na produção de biodiesel em processos de esterificação e de transesterificação.⁶

Embora industrialmente ainda pouco usual, a catálise heterogênea para a síntese de biodiesel apresenta muitas vantagens como a reutilização do catalisador, melhor qualidade do glicerol gerado e menor consumo de água na purificação do biodiesel em relação ao usado na catálise homogênea, reduzindo assim seu impacto ambiental. Entretanto, esta rota catalítica é lenta e necessita ainda avançar no seu desenvolvimento para se posicionar como competitiva no setor industrial, principalmente quanto ao custo dos catalisadores.

Vários materiais já foram estudados como catalisadores para produção de biodiesel e dentre eles os óxidos mistos porosos (OMPs) formados pela calcinação de materiais tipo hidrotalcitas aparecerem como potencial alternativa.⁷⁻⁹ Hidrotalcitas (HTs) são argilas aniônicas naturais classificadas como hidróxidos duplos lamelares (HDLs) que contêm os cátions Mg²⁺ e Al³⁺ com fórmula geral [M²⁺_{1-x}M³⁺_x(OH)₂]^{x+}A^{m-}_{x/m}nH₂O, em que A^{m-} são ânions de carga m⁻ intercalados entre as lamelas.¹⁰ Esta classe de material pode ser facilmente sintetizada e com baixo custo. A região interlamelar dos HDLs é também ocupada por moléculas de água,¹¹ formando assim o empilhamento característico destes materiais, que podem apresentar cristais pequenos com alta área superficial e alta estabilidade térmica.¹² Seus óxidos obtidos por calcinação reúnem em suas superfícies sítios de caráter ácidos de Lewis e básicos de Brønsted-Lowry, fundamentais na ativação da carbonila dos glicerídeos e na formação de alcóxidos envolvidos nas reações de transesterificação.^{13,14}

A busca por novas composições destes catalisadores envolve a substituição total ou parcial dos metais mais comuns das hidrotalcitas

*e-mail: boscolo@ibilce.unesp.br

(Mg e Al) por outros de valências equivalentes, bem como a avaliação de suas propriedades catalíticas. O aumento da acidez de Lewis nos sítios catalíticos pode ser alcançado alterando pela substituição do alumínio por gálio. O íon Ga³⁺ tem raio maior que o Al³⁺ (0,62 Å contra 0,57 Å), mas também é mais eletronegativo (1,81 contra 1,61). Ambos os óxidos (Al₂O₃ e Ga₂O₃) são anfóteros, evidenciado pela a adsorção de CO₂¹⁵ e de aminas.^{16,17} Esta característica é essencial para que possam ser empregados como catalisadores em reações de transesterificação, como descrito na Figura 1. Porém, o óxido de gálio, ao contrário da alumina, é solúvel em soluções concentradas de amônia, indicando assim um caráter mais ácido que a alumina.

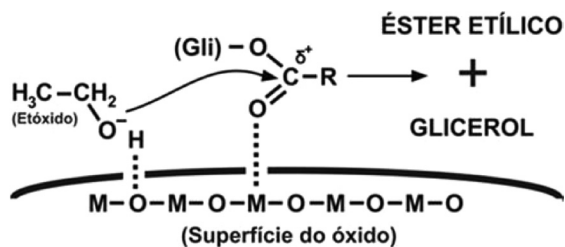


Figura 1. Reação de transesterificação sobre a superfície de um óxido metálico anfótero

Embora GaCl₃ seja a fonte de Ga³⁺ mais econômica, poucos trabalhos foram publicados empregando este sal na síntese de hidrotalcitas devido a sua alta reatividade com a água, sendo então necessário a utilização de soluções alcoólicas anidras para sua dissolução, juntamente com os demais metais a serem coprecipitados.

A proposta deste estudo foi sintetizar e caracterizar HDLs com a substituição parcial e total de Al³⁺ por Ga³⁺ em diferentes razões molares Mg²⁺/M³⁺, bem como avaliar as atividades catalíticas de seus respectivos óxidos em reações de transesterificação de óleo de soja com etanol.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese dos óxidos catalisadores

A composição dos catalisadores foi estabelecida em diferentes razões molares dos íons metálicos Mg²⁺/M³⁺ (3/1; 4/1 e 5/1), sendo que M³⁺ compreende a soma dos íons Al³⁺ e Ga³⁺ nas proporções respectivas 1:0; 1:1 e 0:1. Soluções metanólicas anidras contendo Mg(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O e GaCl₃ nas proporções mencionadas foram gotejadas lentamente em solução aquosa contendo Na₂CO₃ na concentração molar equivalente a 20% dos íons M³⁺ sob agitação constante a 60 °C e pH controlado entre 9 e 10 por adição contínua de solução 4,0 mol L⁻¹ de NaOH. Ao fim da precipitação, o sistema foi mantido em agitação por 72 horas para nucleação e amadurecimento dos cristais. Os sólidos formados foram separados por filtração, lavados até pH 7 e secos a 100 °C por 12 horas. A calcinação foi conduzida a 450 °C por 4 h ao ar^{9,18} e, ao final, os óxidos mistos resultantes foram triturados, peneirados e a fração menor que 150 mesh foi empregada como catalisador nas reações de transesterificação.

Caracterização estrutural dos HDLs e de seus OMPs.

A cristalinidade dos HDLs e OMPs foi determinada por difratometria de raios X (XRD) em um difratômetro Rigaku[®] Miniflex 300 operando em 15 kV. As amostras foram submetidas à radiação CuKα (λ = 1,54 Å) em um intervalo angular de 5 a 70° com variação de 2θ por minuto. Os índices de Miller (003) e (110) foram utilizados para calcular os parâmetros de rede, em que *a* corresponde à média

da distância dos cátions das camadas da estrutura dos compostos (*a* = 2*d*₁₁₀) e *c* é a distância interlamelar (*c* = 3*d*₀₀₃). Este cálculo é aplicável se a reflexão (001) for nítida. No entanto, se os picos forem um tanto largos, *c* pode ser mais bem determinado pela média da posição dos picos de difração correspondentes a planos (003) e (006), de acordo com a fórmula *c* = 3/(2*d*₀₀₃ + 2*d*₀₀₆) para uma célula unitária hexagonal.¹²⁻¹⁹ O tamanho do cristalito do óxido foi calculado a partir da linha de difração em 62,5° referente ao (113), usando a equação de Scherrer (Equação 1).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Em que *D* é o tamanho médio dos cristalitos (nm); *k* é o fator de forma (*K* = 0,9); λ é o comprimento de onda de radiação CuKα (0,154 nm); β é a largura do pico à meia altura, depois de subtrair a linha de alargamento instrumental em radianos e θ é o ângulo de difração.⁹

Os espectros vibracionais de 4000 a 400 cm⁻¹ foram adquiridos em um espectrofotômetro PerkinElmer[®] Spectrum Two acoplado a um sistema de reflexão total atenuada (ATR-FTIR). A decomposição térmica dos HDLs e as determinações de basicidade e acidez da superfície dos óxidos foram estudadas por termogravimetria, utilizando equipamento PerkinElmer TGA 4000 empregando cadinhos de cerâmica. Para a decomposição térmica foi utilizado isoterma de 1 min em 90 °C e aquecimento de 15 °C min⁻¹ até 450 °C sob atmosfera dinâmica de N₂ (20 mL min⁻¹). A basicidade do material (expressa em mmol de CO₂ adsorvido por grama de material) foi determinada submetendo os óxidos à atmosfera dinâmica de CO₂ (99,9%) (20 mL min⁻¹) em isoterma de 70 °C durante 5 min, até o equilíbrio de adsorção ser estabelecido.¹⁵ Para a determinação da acidez da superfície (expressa em mmol de *n*-butilamina adsorvida por grama de material) os materiais foram submetidos à atmosfera dinâmica de N₂ saturado com vapor de *n*-butilamina (20 mL min⁻¹) em isoterma de 120 °C por 10 min, até o equilíbrio de adsorção ser estabelecido.^{16,17}

As características morfológicas dos materiais sintetizados foram comparadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) utilizando microscópio Zeiss[®] Leo 435VPI[®] (15 kV). A composição atômica dos óxidos foi determinada microscópio Leo 440 por energia dispersiva de raios X (EDX) em um analisador multicanal modelo DSM 960.

A medida da área superficial específica foi determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio a -196 °C em um analisador de área superficial Micromeritics[®] Gemini VII 2390 – pela equação de Brunauer, Emmet e Teller (BET).

As reações de transesterificação foram conduzidas com razão molar óleo/etanol de 1:20 e com 20% (massa/massa) de catalisador em relação ao óleo a 120 °C em sistema fechado de 15 mL e com pressão auto-gerada sob agitação constante por 12 h. O biodiesel produzido foi rotoevaporado sob vácuo e centrifugado para separação do catalisador.

A quantificação dos ésteres graxos etílicos foi realizada por cromatografia em fase gasosa com detecção por ionização de chama (GC-FID) em cromatógrafo PerkinElmer Clarus 480 acoplado à coluna capilar Agilent[®] J&W Biodiesel EN14103 (30 m; 0,32 mm e 0,25 μm).²⁰ Um μL de cada amostra previamente diluída 50 vezes em hexano foi injetado com divisão de fluxo no injetor de 1:30, tendo N₂ como gás de arraste (1,0 mL min⁻¹). A programação térmica do forno da coluna foi de 60 a 200 °C com taxa de aquecimento 10 °C min⁻¹ e com posterior aumento para 240 °C com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Os blocos do injetor e do detector foram mantidos em 250 °C. Os cromatogramas foram coletados no software PerkinElmer TotalChrom Navigator. A quantificação dos ésteres foi baseada em curvas analíticas utilizando os ésteres etílicos (linoleato, oleato,

palmitato e estearato de etila) como padrões analíticos nas concentrações de 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,25 e 0,5 mg mL⁻¹, contendo 4 µg mL⁻¹ de heptadecanoato de metila como padrão interno (Sigma-Aldrich® ≥99%) em cada amostra (Figura 1S, material suplementar). O rendimento (*R*) foi obtido de acordo com proposto por Urioste *et al.*,²¹ e definido como a massa total de ésteres obtidos (*Mt*) em relação à massa teórica esperada (*Me*), podendo ser expresso pela Equação 2.

$$R = \left[\frac{Mt}{\frac{(Ca \cdot Mi) \cdot MMe}{MMa}} \right] \cdot 100 \quad (2)$$

Em que: *Ca* é a concentração de ácido graxo; *Mi* a massa inicial de óleo utilizado; *MMe* a massa molar do éster; e *MMa* a massa molar do ácido graxo.

Foi efetuado estudo de reuso para os melhores catalisadores e ao final de cada ciclo de reação os sólidos foram separados da micela reacional por centrifugação a 6000 rpm durante 10 minutos, lavados com acetona, secos e recalculados a 450 °C para então serem reutilizados nas mesmas condições reacionais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 são mostrados os padrões de difração de raios X dos HDLs sintetizados com seus respectivos índices de Miller iguais a 11,0° (003); 22,2° (006); 34,2° (012); 38,2° (015); 45,1° (018); 59,9° (110) e 61,1° (113), típicos para estruturas tipo hidrotalcita, segundo a base de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) - ficha cristalográfica JCPDS 22-700.^{12,22} A não detecção de picos atípicos revela pureza da fase cristalina e a completa incorporação dos íons Ga³⁺ na estrutura lamelar.

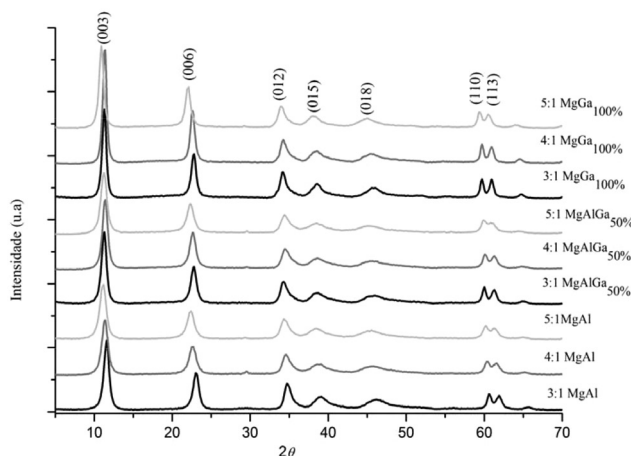


Figura 2. Padrões de difração dos HDLs sintetizados em diferentes razões molares (Mg^{2+}/M^{3+}) com seus respectivos índices de Miller indicados

Os padrões de difração dos materiais após a calcinação a 450 °C são apresentados na Figura 3, na qual se observa a formação do periclásio (MgO) (JCPDS- 75-1525) em todas as formulações,^{23,24} mas não a formação de espinélio (Al_2MgO_3) em concordância com Pérez *et al.*,²⁵ demonstrando elevado grau de amorfismo estrutural. Porém, nas amostras contendo gálio são observadas fracas reflexões em 2θ iguais a 31,0°; 35,0°; 58,0° e 65,0° correspondentes ao Ga_2MgO_4 (JCPDS 10-113),²⁶ classificado como material tipo espinélio.²⁷

Allmann,²⁸ em 1968, determinou a estrutura da piroaurita $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, um hidróxido duplo lamelar classificado como argila natural e muito similar à hidrotalcita, e descreveu sua

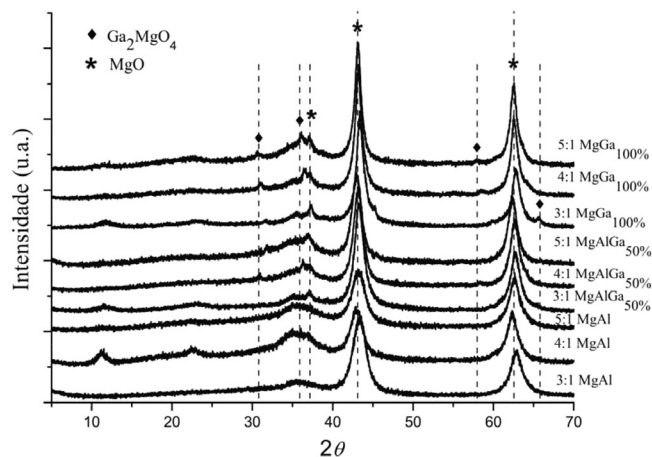


Figura 3. Difratoogramas dos OMPs com diferentes razões molares (Mg^{2+}/M^{3+})

célula unitária hexagonal com $a = 3,109 \text{ \AA}$ e $c = 23,41 \text{ \AA}$. Este material foi classificado como pertencente ao sistema cristalino romboédrico ou sistema cristalino trigonal. Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros cristalográficos de rede dos HDLs preparados muito similares aos da piroaurita, demonstrando que a estrutura lamelar foi formada em todos os sólidos sintetizados. Como esperado, com o aumento da razão molar (Mg^{2+}/M^{3+}) e/ou com a substituição parcial ou total do alumínio pelo gálio, os parâmetros a e c aumentaram em relação à hidrotalcita típica (3Mg/Al) devido à maior proporção de alumínio nestes materiais, uma vez que apresenta o menor raio iônico destes íons, em ordem crescente, Al^{3+} (0,57 Å); Ga^{3+} (0,62 Å); Mg^{2+} (0,78 Å).

Tabela 1. Parâmetros de rede a e c dos HDLs e tamanho dos cristallitos dos OMPs

Material	a (Å) ^a	c (Å) ^b	D (Å) ^c
3:1MgAl	3,05	23,0	53,6
4:1MgAl	3,06	23,4	70,1
5:1MgAl	3,07	23,9	80,9
3:1 MgAlGa _{50%}	3,08	23,5	58,1
4:1 MgAlGa _{50%}	3,08	23,4	74,6
5:1 MgAlGa _{50%}	3,09	23,7	105
3:1MgGa _{100%}	3,04	23,5	57,2
4:1MgGa _{100%}	3,10	23,6	69,4
5:1MgGa _{100%}	3,11	24,3	99,7

^a média da distância entre cátions nas lamelas; ^b distância interlamelar; ^c tamanho dos cristallitos.

Devido ao grande raio iônico do Mg^{2+} é esperado que o tamanho dos cristallitos seja de fato maior nos materiais com elevadas razões iônicas Mg^{2+}/M^{3+} , como é observado nos resultados. Entretanto, com a inserção de gálio o tamanho dos cristallitos dos óxidos foi pouco alterado nas razões iônicas iguais a 3 e 4, ao contrário do observado na razão iônica igual a 5, na qual houve aumento do tamanho cristallito com a inserção do gálio.

Os espectros de ATR-FTIR dos HDLs apresentam características do material tipo hidrotalcita,²⁹ com banda forte e larga de ν_{OH} em torno de 3400 cm⁻¹ resultante das moléculas de água presentes nas intercâmbias e banda fraca de δ_{OH} em 1650 cm⁻¹ (Figura 4).

A banda intensa entre 1350 e 1400 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento assimétrico ν_3 de NO_3^- e CO_3^{2-} . Bandas entre 400 a 1000 cm⁻¹ são atribuídas às vibrações de M-O e M-OH.³⁰⁻³³

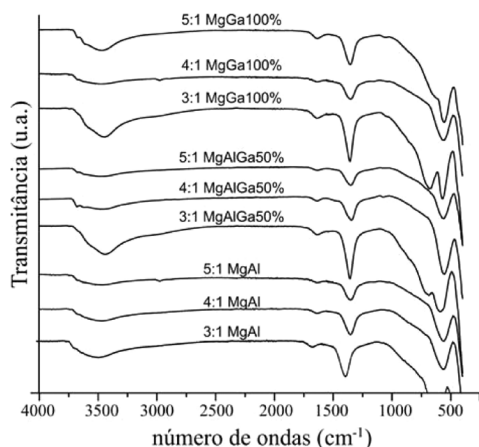


Figura 4. Espectros de ATR-FTIR dos HDLs sintetizados

Em alguns materiais as bandas das hidroxilas aparecem em menor intensidade, sugerindo que estejam interagindo com grupos vizinhos. O ombro entre 2900 e 3042 cm⁻¹ é atribuído à ligação de hidrogênio entre H₂O e o ânion carbonato (CO₃-H₂O).^{31,34-36}

A curva TG do material 5:1 MgAlGa50% é mostrada como um exemplo na Figura 5 com indicações dos pontos obtidos por DTG usados na determinação percentual de perda de massa no estudo de degradação térmica. O padrão de decomposição térmica dos HDLs é fortemente dependente da composição do material e do tipo de ânion incorporado no espaço interlamelar.³⁷

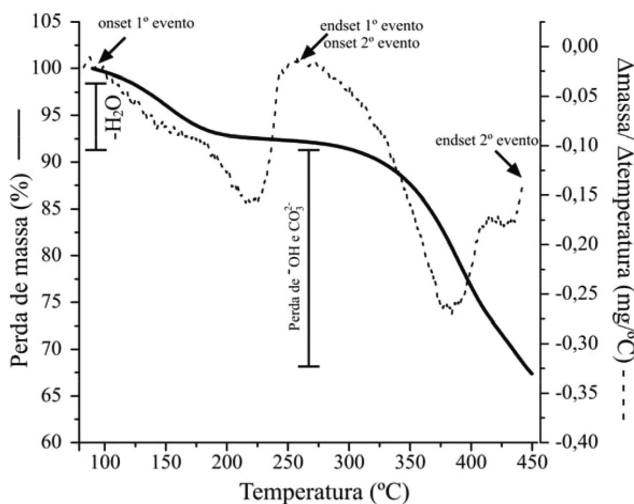


Figura 5. Curva TG do material 5:1 MgAlGa50% e sua primeira derivada (DTG) com indicação dos eventos térmicos observados e os pontos de referência (onset e endset) usados nos cálculos de perda de massa

Normalmente o primeiro evento de decomposição térmica é observado entre 100 e 275 °C e é atribuído à remoção de água adsorvida na superfície dos cristais, seguida da remoção de água interlamelar. O segundo evento térmico é observado entre 275 e 450 °C e é referente à remoção dos ânions OH⁻ e CO₃²⁻ da camada interlamelar.³⁸

De acordo com dados apresentados na Figura 6 referentes à perda de massa de água no primeiro evento térmico é evidente que nos materiais preparados com proporção iônica Mg²⁺/M³⁺ = 3 não se observa mudança nos níveis de perda de água com a introdução de Ga³⁺, permanecendo em torno de 12%, porém nos materiais com razões Mg²⁺/M³⁺ iguais a 4 e 5 observa-se uma nítida dependência do teor de Mg e este efeito é intensificado com a inserção de Ga³⁺ no material.

No segundo evento térmico observou-se perda de massa média de

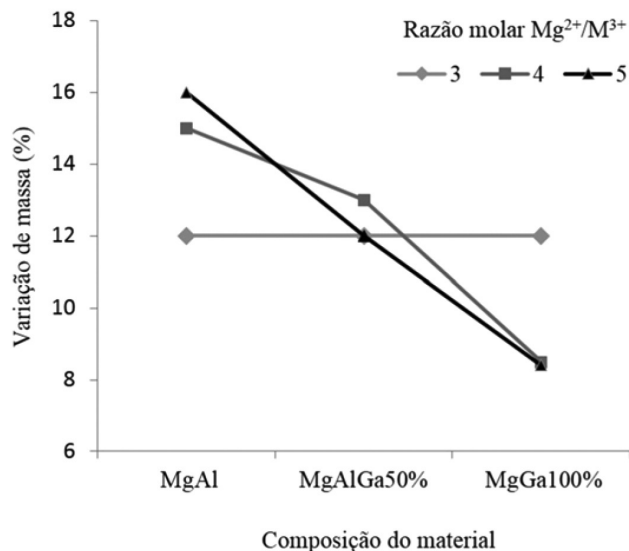


Figura 6. Perda de água no primeiro evento térmico da calcinação dos HDLs

22% sem sofrer alteração significativa com o aumento da razão molar Mg²⁺/M³⁺ e com a inserção de gálio resultante das altas temperaturas de decomposição do MgOH (350 °C), MgCO₃ (350-650 °C), Al(OH)₃ (300 °C),⁹ e Ga(OH)₃ (300-400 °C).³⁹

Algumas micrografias eletrônicas de varredura dos HDLs e de seus respectivos óxidos são mostradas na Figura 7. Na Figura 7-A é visto o HDL (3:1MgAl) antes da secagem e pode-se observar uma superfície menos rugosa devido à presença de água incorporada por adsorção, absorção ou oclusão⁴⁰ e ânions interlamelares. Após a secagem, o material exibe leve escamação devido à remoção da água (Figura 7-B) e após o processo de calcinação apresenta alta porosidade devido às lacunas deixadas pela evolução do vapor de água e remoção dos ânions (OH⁻ e CO₃²⁻) (Figura 7-C).

Resultado similar foi também registrado para o óxido OMP 5:1MgAlGa_{50%} (Figura 7-D), no qual se observa maior número de microporos e elevada área superficial devido à formação de canais na estrutura do material.³⁸ Entretanto, pode-se constatar que a área superficial específica diminuiu na razão molar Mg²⁺/M³⁺ igual a 3 com a inserção de Ga³⁺, e nas razões Mg²⁺/M³⁺ 4 e 5 este efeito foi intensificado (Tabela 2). A redução da área superficial está relacionada ao tamanho do cristalito. Apesar dos óxidos apresentarem redução em suas áreas superficiais específicas quando há modificação das razões molares Mg²⁺/M³⁺ e inserção de Ga³⁺, existe semelhança com os valores relatados na literatura. Birjeja *et al.*¹² obtiveram S_{BET} entre 140 e 228 m² g⁻¹ utilizando elementos terras raras como modificadores de HDLs, Alvarez *et al.*⁴¹ obtiveram S_{BET} entre 105 e 136 m² g⁻¹ em seus óxidos contendo gálio, e Hájek *et al.*⁹ conseguiram S_{BET} entre 161 e 211 m² g⁻¹ variando a razão molar Mg²⁺/M³⁺ em HDLs.

Nos sólidos sem gálio não houve grande variação na razão acidez/basicidade da superfície, porém com a inserção de Ga³⁺ observou-se aumento nesses valores, com exceção dos óxidos 4:1MgAlGa_{50%} e 5:1MgGa_{100%} (Tabela 2). Os rendimentos na síntese de biodiesel (Tabela 2) são mais elevados quando são empregados sólidos sintetizados com razões iônicas Mg²⁺/M³⁺ maiores e com a inserção de Ga³⁺, atingindo valores similares aos descritos na literatura para biodiesel metílico. Macala *et al.*⁴² doparam óxidos de MgAl com 5 e 10% de gálio utilizados na transesterificação de óleo de soja e atingiram rendimentos de 40 e 80%, respectivamente, e Hájek *et al.*⁹ alcançaram 78% de conversão de óleo de canola empregando óxidos de MgAl em diferentes razões molares.

Os dois óxidos com melhor rendimento catalítico (4:1 MgAl e 5:1 MgAlGa_{50%}) foram submetidos a 4 ciclos reacionais a fim de

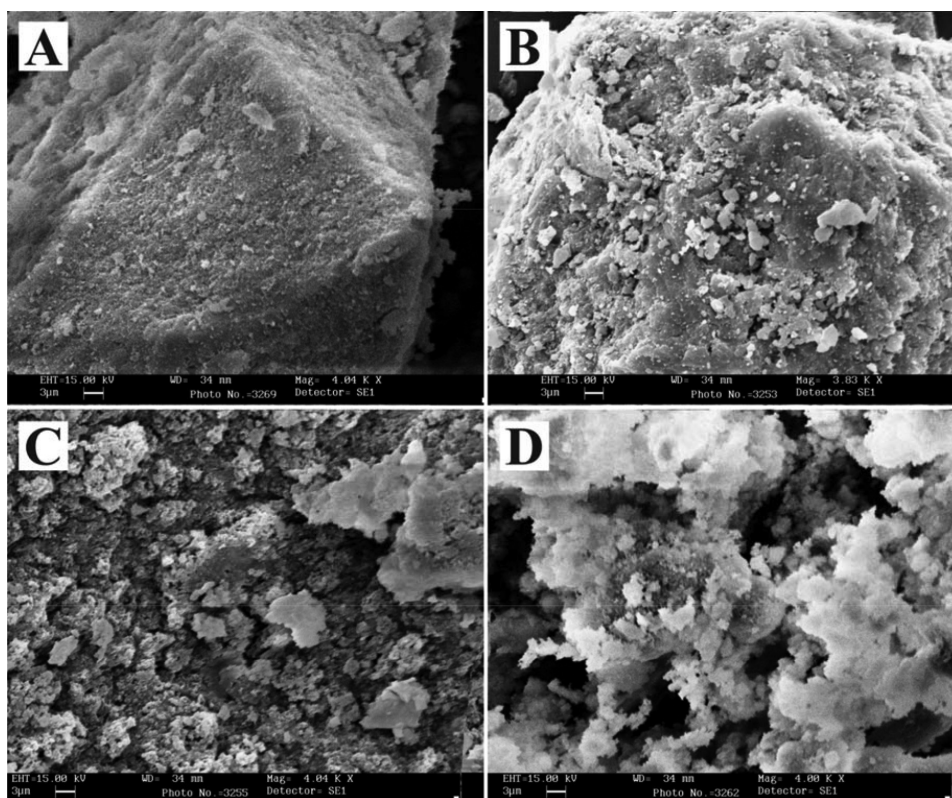


Figura 7. Micrografias eletrônica de varredura (SEM) dos HDLs e OMPs, ampliação de 4,0 kX. **A** – 3:1MgAl - HDL (como precipitado); **B** – 3:1MgAl - HDL (secagem 100 °C); **C** – 3:1MgAl – OMP (após decomposição térmica a 450 °C); **D** – 5:1MgAlGa_{50%} - OMP (após decomposição térmica a 450 °C)

Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos OMPs e seus respectivos rendimentos de biodiesel

Óxidos (OMPs)	BET ^a	Acidez ^b	Basicidade ^c	Acidez / Basicidade	Rendimento biodiesel (%)
3:1 MgAl	258	0,51	0,73	0,70	45,1
4:1 MgAl	136	0,35	0,60	0,59	77,6
5:1 MgAl	198	0,36	0,51	0,70	60,4
3:1 MgAlGa _{50%}	248	0,49	0,34	1,44	21,6
4:1 MgAlGa _{50%}	124	0,17	0,30	0,58	49,8
5:1 MgAlGa _{50%}	144	0,28	0,23	1,22	75,5
3:1 MgGa _{100%}	158	0,36	0,27	1,35	24,9
4:1 MgGa _{100%}	102	0,30	0,21	1,39	57,6
5:1 MgGa _{100%}	115	0,14	0,26	0,56	64,8

^am²g⁻¹; ^bmmol butilamina g⁻¹; ^cmmol CO₂ g⁻¹.

conhecer suas estabilidades e capacidades de reutilização. Os rendimentos de biodiesel etílico obtidos após o reuso dos catalisados são mostrados na Figura 8.

A capacidade catalítica de ambos os óxidos foi reduzida após cada ciclo de reuso. Empregando o óxido 5:1 MgAlGa_{50%}, o rendimento catalítico foi aproximadamente 18% menor no primeiro reuso em relação ao rendimento inicial, enquanto que o óxido 4:1 MgAl perdeu aproximadamente 10% de sua atividade. Ao final do terceiro reuso ambos os óxidos perderam aproximadamente 30% de suas capacidades catalíticas iniciais.

A análise por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) do catalisador 4:1 MgAl resultou em teores de 67,2 % de O; 24,6% de Mg e 6,2% de Al com relação Mg²⁺/M³⁺ = 4,0. Para o óxido catalisador 5:1 MgAlGa_{50%} obteve-se 62,9 % de O; 31,9% de Mg; 2,9% de Al e 2,4% de Ga, com relação Mg²⁺/M³⁺ = 6,0.

CONCLUSÃO

Importantes observações foram feitas com a substituição parcial

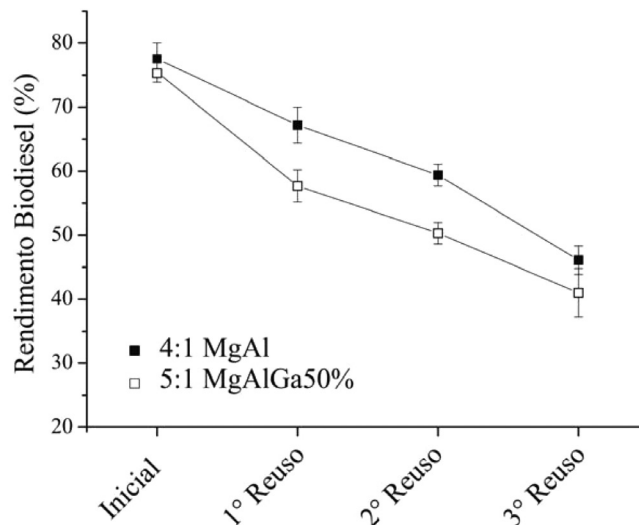


Figura 8. Rendimento de biodiesel etílico após sucessivos ciclos de reação

ou completa do Al pelo Ga na preparação de hidróxidos duplos lamelares tipo hidrotalcita como precursores de óxidos catalisadores para síntese de biodiesel etílico. A presença de gálio e o aumento na razão molar Mg²⁺/M³⁺ nesses materiais resultou em aumento do tamanho dos cristaltos com consequente diminuição na área superficial específica, bem como diminuição na capacidade de adsorção de CO₂ e n-butilamina, respectivamente, nos sítios básicos e ácidos da superfície dos materiais. O aumento da razão molar entre os íons de diferentes cargas (2⁺/3⁺) torna a superfície dos óxidos mais alcalina, mas os materiais que contêm gálio são mais ácidos que seus análogos.

Em menores razões Mg²⁺/M³⁺ a presença de gálio desativa o catalisador, mas em geral a inserção de gálio e o aumento da razão iônica Mg²⁺/M³⁺ tende a contribuir para a elevação do rendimento de produção de biodiesel de 45,1% obtido com o catalisador de referência 3:1MgAl para 75,5%, quando o material 5:1 MgAlGa_{50%} é empregado. Apenas um dos materiais catalisadores sem gálio (4:1MgAl) apresentou bom rendimento de biodiesel (77,6%).

MATERIAL SUPLEMENTAR

O Cromatograma GC-FID dos produtos da reação utilizando o óxido 5:1MgAlGa50% pode ser encontrado no Material Suplementar, disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, em arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro dentro da Chamada MCTI/CNPq N ° 40/2013 - Projetos de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação voltados para a Cadeia Produtiva do Biodiesel (Processo 380762/2016-1) e à FAPESP (Processo 2013/23886-4) a partir do programa BIOEN. Os autores também agradecem a Lucy Rose M. O. Moreira e ao Prof. Cícero W. B. Bezerra da UFMA pelas análises de EDX.

REFERÊNCIAS

- Cordeiro, C. A.; Silva, F. R. S.; Wypych, F.; Ramos, L. P.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 477.
- <http://www.mme.gov.br>, acessada em março de 2017.
- <http://www.anp.gov.br>, acessada em março de 2017.
- Kafuku, G.; Mbarawa, M.; *Am. J. Anal. Chem.* **2013**, *4*, 469.
- Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D.; Goodwin, J. G.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5353.
- Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J.; *Bioresour. Technol.* **2004**, *92*, 297.
- Refaat, A. A.; *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2011**, *8*, 203.
- Chagas, L. H.; Farias, B. P.; Leitão, A. A.; Diniz, R.; Chiaro, S. S. X.; Speziali, N. L.; Abreu, H. A.; Mussel, W. N.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1112.
- Hájek, M.; Kutalek, P.; Smolaková, L.; Troppová, I.; Capek, L.; Kubická, D.; Kocik, J.; Thanh, D. N.; *Chem. Eng. J.* **2015**, *263*, 160.
- Kim, S.; Jean, S. G.; Lee, K. B.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 5763.
- Ambroggi, V.; Perioli, L.; Nocchetti, M.; Latterini, L.; Pagano, C.; Masetti, E.; Rossi, C.; *J. Phys. Chem. Solids* **2012**, *73*, 94.
- Birjega, R.; Pavel, O. D.; Costentin, G.; Che, M.; Angelescu, E.; *Appl. Catal., A* **2005**, *288*, 185.
- Cortez, G. G.; Meira, D. M.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1290.
- Menegetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Brito, Y. C. A.; *Rev. Virtual Quim.* **2013**, *5*, 63.
- Liu, Z. S.; Peng, Y. H.; Huang, C. Y.; Hung, M. J.; *Thermochim. Acta* **2015**, *602*, 8.
- Silva, A. O. S.; Souza, M. J. B.; Aquino, J. M. F. B.; Fernandes Júnior, V. J.; Araujo, A. S.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, *76*, 783.
- Farias, A. F. F.; Moura, K. F.; Souza, J. K. D.; Lima B, R. O.; Nascimento, J. D. S. S.; Cutrim, A. A.; Longo, E.; Araujo, A. S.; Carvalho-Filho, J. R.; Souza, A.G.; Santos, I. M. G.; *Fuel* **2015**, *160*, 357.
- Obadia, A.; Kannan, R.; Ramasubbu, A.; Kumar, S. U.; *J. Sci. Ind. Res.* **2012**, *71*, 131.
- Pérez-Ramírez, J.; Mul, G.; Moulijn, J. A.; *Vib. Spectrosc.* **2001**, *27*, 75.
- Biodiesel Standard; *PREN 14103*, European Standard Organization, **2001**.
- Urioste, D.; Castro, M. B. A.; Biaggio, F. C.; Castro, H. F.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 407.
- Abdelssadek, Z.; Bachari, K.; Saadi, A.; Cherifi, O.; Halliche, D.; *Res. Chem. Intermed.* **2015**, *41*, 1757.
- Zhang, F.; Du, N.; Li, H.; Liu, J.; Hou, W.; *Solid State Sci.* **2014**, *32*, 41.
- Li, E.; Xu, Z. P.; Rudolph, V.; *Appl. Catal., B* **2009**, *88*, 42.
- Pérez, A.; Lamoniér, J-F.; Giraudon, J-M.; Molina, R.; Moreno, S.; *Catal. Today* **2011**, *176*, 286.
- Millard, R. L.; Peterson, R. C.; Swainson, I. P.; *Phys. Chem. Miner.* **2000**, *27*, 179.
- Bouhemadou, A.; Khenata, R.; Zerarga, F.; *Eur. Phys. J. B* **2007**, *56*, 1.
- Allmann, R.; *Acta Crystallogr.* **1968**, *24*, 972.
- Obadia, A.; Kannan, R.; Ramasubbu, A.; Kumar, S. V.; *J. Sci. Ind. Res.* **2012**, *71*, 131.
- Tongamp, W.; Zhang, Q.; Saito, F.; *Powder Technol.* **2008**, *185*, 43.
- Chagas, L. H.; de Farias, S. B. P.; Leitão, A. A.; Diniz, R.; Chiaro, S. S. X.; Speziali, N. L.; de Abreu, H. A.; Mussel, W. N.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1112.
- Zhang, F.; Du, N.; Li, H.; Liu, J.; Hou, W.; *Solid State Sci.* **2014**, *32*, 41.
- Touahra, F.; Sehaïlia, M.; Ketir, W.; Bachari, K.; Chebout, R.; Trari, M.; Cherifi, O.; Halliche, D.; *Appl. Petrochim. Res.* **2016**, *6*, 1.
- Hickey, L.; Klopogge, J. T.; Frost, R. L.; *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 4347.
- Ma, Y.; Wang, Q.; Zheng, L.; Gao, Z.; Wang, Q.; Ma, Y.; *Energy* **2016**, *107*, 523.
- Sobhana, S. S.; Bogati, D. R.; Reza, M.; Gustafsson, J.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *225*, 66.
- Hibino, T.; Yamashita, Y.; Kosuge, K.; Tsunashima, A.; *Clays Clay Miner.* **1995**, *43*, 427.
- Rives, V.; *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *75*, 19.
- Jung, J-Y.; Hun, K. S.; Kang, E. T.; Han, K. S.; Kim, J. H.; Hwang, K. T.; Cho, W. S.; *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* **2014**, *24*, 8.
- Skoog, A. D.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; *Princípios de análise instrumental*, 5ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.
- Alvarez, A.; Trujillano, R.; Rives, V.; *Appl. Clay Sci.* **2013**, *80*, 326.
- Macala, G. S.; Robertson, A. W.; Johnson, C. L.; Day, Z. B.; Lewis, R. S.; White, M. G.; Iretskii, A. V.; Ford, P. C.; *Catal. Lett.* **2008**, *122*, 205.