

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Santhiago Scherer Simões

PRODUÇÃO CATALÍTICA DE BIODIESEL DE SOJA SEM GLICEROL

**Santa Maria, RS, Brasil
2016**

Santhiago Scherer Simões

PRODUÇÃO CATALÍTICA DE BIODIESEL DE SOJA SEM GLICEROL

Dissertação apresentada ao curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Industriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Fernanda de Castilhos

**Santa Maria, RS, Brasil
2016**

FICHA CATALOGRÁFICA

Scherer Simões, Santhiago
Produção catalítica de Biodiesel sem glicerol /
Santhiago Scherer Simões.- 2016.
82 p.; 30 cm

Orientadora: Fernanda de Castilhos
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2016

1. Biodiesel 2. Interesterificação 3. Catalisadores
Heterogêneos 4. Hidrotalcita 5. Óleo de Soja I. de
Castilhos, Fernanda II. Título.

Santhiago Scherer Simões


PRODUÇÃO CATALÍTICA DE BIODIESEL DE SOJA SEM GLICEROL

Dissertação apresentada ao curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Industriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**.

Aprovado em 6 de setembro de 2016:



Fernanda de Castilhos, Dra. (UFSM)
(Presidente/Orientadora)



Camila da Silva, Dra. (UEM)
(Participação por videoconferência)



Ronaldo Hoffmann, Dr. (UFSM)

**Santa Maria, RS
2016**

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida que tive a sorte de ter;

A meu pai Afif, a minha mãe Mara e minha irmã Isadora pelo amor e apoio incondicional;

A minha orientadora prof.^a Fernanda de Castilhos, pela confiança e incentivo que me deu durante toda a pós-graduação;

A meus colegas de laboratório Dian Celante e Jéssica Ribeiro, por toda amizade e companheirismo;

Aos alunos de iniciação científica, pela ajuda que deram durante os experimentos;

À Mariana Bassaco, pelo auxílio nas análises de DRX e BET;

Aos amigos Ederson Abaide, Tiago Scheidt e Jana Simões pelo coleguismo;

Ao programa de Pós-graduação, pelo aprendizado durante esses dois anos intensos;

A CAPES e FAPERGS, pela bolsa de estudos e auxílio de pesquisa;

A todos outros que de alguma forma me ajudaram a finalizar essa etapa importante de minha vida.

RESUMO

PRODUÇÃO CATALÍTICA DE BIODIESEL DE SOJA SEM GLICEROL

AUTOR: Santhiago Scherer Simões
ORIENTADORA: Fernanda de Castilhos

Este trabalho teve como objetivo investigar o emprego de catalisadores heterogêneos na reação de interesterificação para produção de biodiesel sem glicerol. A interesterificação é uma reação entre o éster triglicérido do óleo vegetal e outro éster de cadeia curta, como metil acetato. A técnica tem vantagens à transesterificação clássica como eliminação de etapas de lavagem e purificação de produtos, menor produção de efluentes, possibilidade de recuperação do catalisador e a coprodução de um aditivo ao biocombustível chamado triacetina. Primeiramente, fez-se um teste de desempenho de alguns catalisadores sólidos bastante utilizados em reações de transesterificação. Dentre eles, o composto tipo hidrotalcita Ca 40%-Mg-Al apresentou melhores resultados, atingindo rendimento global (ésteres + triacetina) de 91.83% no equilíbrio a 250°C, razão molar metil acetato/óleo de soja 32:1 e concentração de 4.7% m/m de catalisador/reagentes. A seguir, a fim de investigar o efeito da temperatura, razão molar de metil acetato e concentração de catalisador sobre o rendimento da reação, realizaram-se um planejamento experimental e experimentos cinéticos de reação. Para temperatura de 350°C, foram observados indícios de degradação térmica dos produtos, afetando negativamente os rendimentos de reação. Além disso, notou-se que ocorrem efeitos de diluição ou solvatação, dependendo das razões molares metil acetato/óleo usadas. Em relação ao catalisador, observou-se que a saturação ocorre para concentração de 5% m/m catalisador/óleo. A condição mais adequada de reação foi 325°C, razão molar 40:1 e 5% m/m catalisador/óleo, onde atinge-se um rendimento global de 68.55% em 1.33h. Nessas condições, por fim, também foi investigada a estabilidade do catalisador. Descobriu-se que o mesmo catalisador, sem tratamento algum, pode ser utilizado por pelo menos 3 ciclos de reação sem perda expressiva da atividade catalítica.

Palavras-chave: Biodiesel, Interesterificação, Catálise Heterogênea, Hidrotalcita, Óleo de Soja.

ABSTRACT

CATALYTIC PRODUCTION OF GLYCEROL-FREE SOYBEAN BIODIESEL

AUTHOR: Santhiago Scherer Simões

ADVISOR: Fernanda De Castilhos

This work has as goal to evaluate the use of heterogeneous catalysts on interesterification reaction for glycerol-free biodiesel production. Interesterification is a reaction between the triglyceride ester from vegetable oil and a short-chain ester, like methyl acetate. This technique has advantages over conventional transesterification like elimination of product washing and purification steps, less effluent production, catalyst reusing possibility and coproduction of biofuel additive, named triacetin.. Firstly, performance tests of solid catalysts commonly used for transesterification reaction were carried out. Among them, the hydrotalcite-like compound Ca 40%-Mg-Al presented the best results, reaching a global yield (esters + triacetin) of 91.83% at equilibrium, at 250°C, methyl acetate/oil molar ratio of 32:1 and 4.7% wt. catalyst/reactants concentration. Next, in order to investigate the effects of temperature, methyl acetate to oil molar ratio and catalyst concentration over reaction yield, an experimental planning and kinetics tests were performed. At 350°C, signs of thermal degradation were observed, affecting negatively the product yields. Besides, it was noted that dilution and cage-effect can occur depending on the methyl acetate to oil molar ratio applied. In respect of the catalyst, it was observed that saturation occurs at concentration of 5% wt. catalyst/oil. The condition of 325°C, 40:1 methyl acetate/oil molar ratio and 5% wt. catalyst/oil was chosen as the more adequate, reaching in 1.33 h a global yield of 68.5%. At those conditions, the catalyst can be reused, without any treatment, at least for three reaction cycles.

Keywords: Biodiesel, Interesterification, Heterogeneous Catalysis, Hydrotalcites, Soybean Oil.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Perfil nacional em maio/2016.....	12
Figura 2 - Craqueamento térmico do óleo vegetal.....	15
Figura 3 - Reação de transesterificação.....	17
Figura 4 - Mecanismo da catálise básica (a) e ácida (b).....	18
Figura 5 - Reação de saponificação (a) e hidrólise (b).....	19
Figura 6 - Reação de esterificação.....	19
Figura 7 - Mecanismo de catálise ácida heterogênea para produção de biodiesel.....	22
Figura 8 - Reação de interesterificação.....	26
Figura 9 - Estrutura da brucita e do HDL natural hidrotalcita.....	28
Figura 10 - Fluxograma de síntese dos HDLs através do método de coprecipitação.....	31

SOYBEAN BIODIESEL PRODUCTION THROUGH INTERESTERIFICATION REACTION USING SOLID CATALYSTS

Figure 1 - Experimental apparatus of reaction unit.....	37
Figure 2 - XRD patterns of: (a) Nb ₂ O ₅ ; (b) MgO; (c) Mg-Al R2 Oxide (1), Mg-Al R3 Oxide (2), Mg-Al R4 Oxide (3), Ca 40%-Mg-Al R3 Oxide (4), Ca 20%-Mg-Al R3 Oxide (5), CaO (6); (d) zeolite Y catalysts. The symbol (□) represents hydrotalcite-type peaks and the (○) symbol represents the calcium oxide peaks.....	40
Figure 3 - Reusability of the Ca 40%-Mg-Al R3 mixed oxide catalyst.....	45

PRODUCTION OF FATTY ACID METHYL ESTERS FROM SOYBEAN OIL THROUGH Ca-Mg-Al MIXED OXIDE CATALYZED INTERESTERIFICATION

Figure 1 - Biodiesel production via interesterification reaction.....	52
Figure 2 - Layered Double Hydroxide XRD. The symbols (Δ) and (□) represent hydrotalcite and CaCO ₃ peaks, respectively.....	55
Figure 3 - XRD of Ca 40%-Mg-Al Mixed Oxide. The symbols (■) and (●) represent Mg/Al and Calcium Oxides, respectively.....	55
Figure 4 - Reaction temperature profiles during heating.....	56
Figure 5 - FAME (a) and triacetin (b) yields at 5% wt. of catalyst/oil, 40:1 methyl acetate to oil molar ratio and different temperatures.....	57

Figure 6 - FAME (a) and triacetin (b) yields at 300°C and 40:1 methyl acetate to oil molar ratio for different catalyst contents.....	58
Figure 7 - FAME (a) and triacetin (b) yields at 325°C and 40:1 methyl acetate to oil molar ratio for different catalyst contents.....	59
Figure 8 - FAME (a) and triacetin (b) yields at 300°C and 5% wt. of catalyst/oil for different methyl acetate to oil molar ratios.	60
Figure 9 - FAME (a) and triacetin (b) yields at 325°C and 5% wt. of catalyst/oil for different methyl acetate to oil molar ratios.	61
Figure 10 - Reusing test.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Emissões a partir do uso de biodiesel.....	8
Tabela 2 - Composição do óleo de soja.....	13
Tabela 3 - Propriedades do biodiesel de soja.	14
Tabela 4 - Resumo das condições de processamento por catálise homogênea.	20
Tabela 5 - Rendimentos de diferentes catalisadores sólidos para produção de biodiesel.	24

SOYBEAN BIODIESEL PRODUCTION THROUGH INTERESTERIFICATION REACTION USING SOLID CATALYSTS

Table 1 - Soybean oil characterization.	36
Table 2 - Surface area and pore volume of the catalysts.	41
Table 3 - Catalyst screening for reaction time of 20h.	42
Table 4 - Experimental Design results.	44
Table 5 - Analysis of process parameters variance.	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL – ácido graxo livre;

BET – *Brunauer-Emmett- Teller method*;

EEAG – éster etílico de ácido graxo;

EMAG – éster metílico de ácido graxo;

HDL – hidróxido duplo lamelar;

MW – *molar weight*;

NC – número de cetanos;

XRD – *X-rayDiffractogram*.

SUMÁRIO

1.	APRESENTAÇÃO	1
1.1.	INTRODUÇÃO	1
1.2.	OBJETIVOS.....	3
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1.	BIOCOMBUSTÍVEIS	4
2.2.	BIODIESEL.....	5
2.2.1.	História	5
2.2.2.	Características.....	6
2.2.3.	Matérias-primas	9
2.2.3.1.	<i>Óleo de Soja</i>	11
2.3.	PRODUÇÃO DE BIODIESEL	14
2.3.1.	Transesterificação	16
2.3.2.	Interesterificação.....	25
2.4.	HIDROTALCITAS.....	27
2.4.1.	Definição.....	27
2.4.2.	Síntese.....	30
2.4.3.	Aplicações.....	31
3.	SOYBEAN BIODIESEL PRODUCTION THROUGH INTERESTERIFICATION REACTION USING SOLID CATALYSTS	34
3.1.	INTRODUCTION.....	34
3.2.	EXPERIMENTAL	36
3.2.1.	Materials.....	36
3.2.2.	Catalysts preparation and characterization.....	36
3.2.3.	Experimental procedure.....	37
3.2.4.	Analysis of reaction products.....	38
3.3.	RESULTS AND DISCUSSION.....	39
3.3.1.	Catalysts characterization.....	39
3.3.2.	Catalyst screening.....	41
3.3.3.	Experimental design	43
3.3.4.	Catalyst reusing evaluation.....	45

3.4.	CONCLUSIONS.....	45
3.5.	ACKNOWLEDGEMENT	46
3.6.	REFERENCES	46
4.	PRODUCTION OF FATTY ACID METHYL ESTERS FROM SOYBEAN OIL THROUGH Ca-Mg-Al MIXED OXIDE CATALYZED INTERESTERIFICATION.....	49
4.1.	INTRODUCTION.....	49
4.2.	EXPERIMENTAL	52
4.2.1.	Materials.....	52
4.2.2.	Experimental procedure.....	53
4.2.3.	Fame and triacetin quantification	53
4.3.	RESULTS.....	54
4.3.1.	Catalysts characterization.....	54
4.3.2.	Temperature profiles during heating process	55
4.3.3.	Effect of temperature.....	56
4.3.4.	Effect of catalyst content	57
4.3.5.	Effect of methyl acetate to oil molar ratio	59
4.3.6.	Reusing test.....	62
4.4.	CONCLUSIONS.....	62
4.5.	ACKNOWLEDGEMENT	63
4.6.	REFERENCES	63
5.	CONCLUSÃO.....	67
6.	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	68
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

1. APRESENTAÇÃO

1.1. INTRODUÇÃO

O uso de combustíveis fósseis tem grandes influências no ecossistema, como aumento das emissões de gases do efeito estufa, chuvas ácidas e também aquecimento global. A emissão de fumaça, material particulado, CO, CO₂, NO_x e hidrocarbonetos não queimados dos combustíveis fósseis é a principal causa da poluição atmosférica e diminuição da qualidade de vida (LIAQUAT et al., 2010). Em adição a esses problemas ambientais, a depleção das reservas de óleo, oscilações dos preços do petróleo e consumo excessivo de combustíveis, especialmente para o transporte, fizeram com que haja a necessidade de encontrar energias sustentáveis, ambientalmente toleráveis, economicamente competitivas e de fácil acesso (PANWAR; KAUSHIK; KOTHARI, 2011). Estas fontes são capazes de se regenerar dentro do ciclo de vida de sua utilização e podem ser utilizadas pelas gerações futuras. As fontes de energia renováveis mais conhecidas são a eólica, a biomassa, a solar, a energia dos oceanos e a hídrica de grande porte (MELO, 2009). O uso destas energias proporcionará uma troca gradual de energia termelétrica, de gás natural e de combustíveis fósseis para geração de eletricidade (CALERO et al., 2015). Entretanto, isto não é equivalente para o setor de transporte, já que os veículos movidos a células de combustível ou motores elétricos não conseguem competir ainda com os motores de explosão e combustão interna (PEARLSON; WOLLERSHEIM; HILEMAN, 2013). Assim, é necessário obter técnicas alternativas econômica e ambientalmente viáveis para a substituição dos combustíveis fósseis, a curto e médio prazo, por renováveis, que permitam o uso nos motores atuais sem muitas modificações (DHAR; KEVIN; AGARWAL, 2012). Um forte candidato para esta substituição é o biodiesel, combustível limpo e renovável e que pode ser usado nos motores diesel sem ou com poucas alterações (XU; WU, 2003).

A maioria do biodiesel produzido mundialmente é derivado da reação chamada de transesterificação, em que se utilizam matérias-primas graxas como óleos vegetais ou gorduras animais, metanol em excesso e um catalisador homogêneo, usualmente NaOH (OTERA, 1993). Um dos principais problemas deste processo convencional é a produção de glicerol de baixa pureza como subproduto, que deve ser retirado do biodiesel para evitar problemas nos motores e redução da vida útil do veículo (KATRYNIOK et al., 2010). Com isso, devido à saturação no mercado e a impossibilidade de dispor no meio ambiente, há uma perda de lucratividade do biodiesel produzido pela transesterificação clássica (HAAS et al., 2006). Além disso, a utilização de catalisadores

homogêneos (soluções líquidas) requer etapas de neutralização e purificação após a reação, o que gera uma grande quantidade de efluente e impossibilita a recuperação do catalisador (KISS et al., 2006).

Tendo em vista essas dificuldades, tem-se pesquisado com afinco a utilização de catalisadores heterogêneos (sólidos) na produção de biodiesel pela transesterificação. Estes catalisadores não são consumidos ou dissolvidos no meio reacional, podem ser facilmente separados e reutilizados e não são tão corrosivos como os catalisadores homogêneos. Ademais, eliminam-se as etapas de neutralização, tendo como resultado um produto mais puro e com um menor custo final (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009). Há, entretanto, a formação de três fases no meio reacional: álcool, óleo e sólido. Isso diminui as taxas de transferência de massa e, conseqüentemente, a velocidade da reação (MBARAKA; SHANKS, 2006).

Uma alternativa à transesterificação é a reação de interesterificação, que ocorre entre dois ésteres. Neste caso é a reação entre o triglicérido, derivado da matéria-prima graxa, e um éster metílico de cadeia curta, como acetato de metila, produzindo o biodiesel e outro composto chamado de triacetina (GOEMBIRA; SAKA, 2014). Esse composto, diferentemente do glicerol derivado da transesterificação, é solúvel em biodiesel e também serve como um aditivo ao biocombustível, dispensando etapas posteriores de separação. Segundo pesquisadores, a triacetina reduz a batida do motor, reduz emissões de exaustão e melhora as qualidades do biodiesel, como viscosidade, estabilidade de oxidação e propriedades de fluxo a frio (CASAS et al., 2010a; SAKA; ISAYAMA, 2009).

Este trabalho, assim, propõe o estudo da interesterificação do óleo de soja com um catalisador heterogêneo em um reator batelada. Esta técnica, a princípio, traz vantagens como a não produção de glicerol e a capacidade de reuso do catalisador. Além disso, evita-se a necessidade de lavagem e neutralização do produto, que são etapas presentes no processo de produção de biodiesel pela transesterificação.

Os poucos relatos na literatura sobre o assunto envolvem uso de metóxido de potássio e catalisadores ferromagnéticos de alto custo, por exemplo, cujos problemas estão associados à produção indesejada de glicerol e longos tempos de reação, inviabilizando a interesterificação (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2011; WU et al., 2014). Isso torna o trabalho relativamente inédito e promissor, já que investiga o emprego de outros catalisadores como óxidos metálicos, zeólitas e

compostos tipo hidrotalcita, que têm baixo custo, sínteses bem definidas e ótimas performances, podendo, também, ser aplicados em leito fixo para produção contínua de biodiesel

1.2. OBJETIVOS

Esse trabalho busca investigar a aplicação de diferentes catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel via reação de interesterificação. Para atingir este objetivo, foram realizadas as seguintes metas ou objetivos específicos:

- Sintetizar e caracterizar os catalisadores heterogêneos, como compostos tipo hidrotalcita, zeólita Y, óxidos de cálcio, de magnésio e de nióbio;
- Caracterizar o óleo de soja comercial usado para o trabalho
- Realizar testes preliminares de atividade para seleção do catalisador mais adequado;
- Avaliar a influência das variáveis como temperatura, razão molar metil acetato/óleo e razão mássica catalisador/óleo através de planejamento experimental e de um estudo cinético da reação;
- Estudar a atividade do catalisador em relação ao reuso pós-reação nas condições consideradas mais adequadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo abordará temas necessários para o entendimento do trabalho, tais como a origem do biodiesel, suas características e técnicas de produção, a transesterificação convencional, descrevendo suas matérias-primas utilizadas (óleos vegetais, reagentes, catalisadores) e os problemas envolvidos na técnica, a reação de interesterificação e os trabalhos existentes sobre o assunto e, por fim, compostos de tipo hidrotalcita, que foi o tipo de catalisador mais importante para o desenvolvimento do trabalho.

2.1. BIOCOMBUSTÍVEIS

Muitos países ainda são extremamente dependentes do petróleo como fonte principal de eletricidade e de combustível para transporte. A crescente exploração das reservas fósseis restantes futuramente irá levar a um colapso econômico mundial ao serem esgotadas (YUSUF; KAMARUDIN; YAAKUB, 2011). A única solução possível para a crise é achar uma fonte sustentável e economicamente viável de energia alternativa. Há muitas fontes alternativas sustentáveis, como vento, energia solar, energia geotérmica e biomassa. Entretanto, poucas dessas são economicamente viáveis. A melhor opção são os biocombustíveis, particularmente obtidos de biomassa prontamente disponível (DEMIRBAS, 2009). A grande versatilidade da biomassa como matéria-prima é clara devido à quantidade de materiais que podem ser convertidos em combustíveis sólidos, líquidos e gasosos através de processos de conversão biológicos e termoquímicos. A energia de biomassa é de longe a maior fonte de energia renovável, representando 77.4% do suprimento de energia renovável global (CARLOS; KHANG, 2008).

O conceito do emprego de biocombustíveis surgiu com Rudolph Diesel – inventor dos motores Diesel - em uma exposição em Paris, em 1900. Diesel demonstrou ser possível o emprego de óleo de amendoim em seus motores. Entretanto, devido ao grande suprimento de petróleo na época, esses combustíveis vegetais só tiveram atenção nas últimas décadas, devido às depleções das reservas e preocupações ambientais (AGARWAL; DAS, 2001). Biocombustíveis podem ser líquidos ou gasosos, e são utilizados para o setor de transporte, sendo produzidos predominantemente por biomassa. Além disso, são renováveis, sustentáveis e biodegradáveis, possuem carbono neutro por todo ciclo de vida e são ambientalmente amigáveis. Países como Brasil, EUA, Alemanha, Austrália, Itália e Áustria já utilizam biocombustíveis como biodiesel e

bioetanol. A utilização de biocombustíveis tende a crescer nas próximas décadas (WEN; JIANG; ZHANG, 2009).

Entre os biocombustíveis amplamente investigados, se encontram o bioetanol, o bio-hidrogênio e o biodiesel. O bioetanol é um combustível alternativo produzido pela fermentação e destilação de matérias-primas ricas em açúcar e amido, como cana-de-açúcar e beterraba (ESCOBAR et al., 2009). O bio-hidrogênio pode ser obtido através da rota termoquímica, eletroquímica ou biológica. Esta última é capaz de produzir hidrogênio de maneira mais sustentável e com menor utilização de energia. As cianobactérias decompõem diretamente água em hidrogênio e oxigênio sob a presença de luz pela fotossíntese. Bactérias fotossintéticas usam substratos orgânicos como ácidos orgânicos. Bactérias anaeróbicas usam substâncias orgânicas como fonte exclusiva de elétrons e energia para convertê-las em hidrogênio (DEMIRBAS, 2008a). Entre todos os biocombustíveis, o que mais recebe atenção é o biodiesel devido sua similaridade com o diesel de petróleo (petrodiesel) em termos de estrutura físico-química e conteúdo energético. Adicionalmente, o biodiesel tem sido misturado com o diesel como combustível de transporte já que nenhuma modificação no motor é necessária (LAM et al., 2009).

2.2. BIODIESEL

2.2.1. História

O uso de matérias vegetais para produção de energia tem seus primeiros relatos em 1900. Durante uma exposição em Paris, Rudolf Diesel mostrou que um protótipo de seu motores conseguia trabalhar com 100% de óleo de amendoim. O motor não apenas funcionou com óleo orgânico como se pôde notar que o desempenho da máquina era o mesmo quando empregado um combustível fóssil. A esse acontecimento, entretanto, não foi dada muita atenção em função da abundância na oferta de petróleo na época. Além disso, logo se percebeu que os óleos vegetais deixavam depósitos de carbono no motor, o que exigia manutenção muito mais frequente e acabava tornado a vida útil da máquina mais curta. Durante a Segunda Guerra Mundial, muitos países utilizaram óleos vegetais em veículos apenas em casos de emergência. Essas atitudes foram necessárias devido às restrições impostas pelo conflito mundial, que escasseava o petróleo. O Brasil, por exemplo, proibiu a exportação de óleo de algodão, já que o produto poderia ser usado para substituir as importações de óleo diesel. Outros países como China, Argentina e Índia também têm relatos semelhantes de esforços para a substituição do diesel. Com o fim da Guerra, a produção

e distribuição do petróleo normalizaram-se mundialmente e, então, o uso de matérias-primas vegetais em motores de ignição, assim como suas pesquisas, foram temporariamente abandonados (KNOTHE et al., 2005).

Em 1973, quando ocorreu a primeira crise do petróleo, cientistas e governos buscaram, de fato, uma alternativa viável para o combustível fóssil. A política dos maiores produtores mundiais de petróleo fez reduzir a produção mundial e aumentou freneticamente os preços, fazendo com que muitos países decidissem adotar programas de incentivo à produção de energias alternativas. Assim, aumentaram nessa época as pesquisas sobre combustíveis alternativos. Nesse contexto, o Brasil passa a investir em combustíveis orgânicos, criando, em 1975, o programa Pró-Álcool, com o objetivo de estimular a produção de álcool combustível, visando o atendimento das necessidades do mercado interno e externo da política de combustíveis automotivos. Da mesma forma, a produção e o consumo de biodiesel no Brasil foram determinados por meio da Medida Provisória nº 214/2004, convertida na Lei nº 11097/05. Essa lei, contida no Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), pode ser considerada como um marco na história do biodiesel no Brasil. A principal diretriz do programa é implantar um modelo de energia sustentável, a partir da produção e uso do biodiesel obtido de diversas fontes oleaginosas, que promova a inclusão social, garantindo preços competitivos, qualidade do produto e abastecimento (TAPANES et al., 2013). Em janeiro de 2008, entra em vigor a mistura obrigatória de 2% de biodiesel ao óleo diesel. Esse percentual elevou-se para 5% em janeiro de 2010 e, em 2014, foi anunciado um aumento para 7%, fazendo o Brasil deixar de importar cerca 1.2 bilhões de litros de óleo diesel (CURADO, 2015).

2.2.2. Características

Por definição, o biodiesel é um combustível alternativo para motores diesel, de cor amarelada clara à escura, produzido através de reações químicas de materiais graxos como óleos vegetais ou gorduras animais e álcoois de cadeia curta. Estes álcoois, geralmente metanol e etanol, funcionam como receptores acila. A reação – chamada de transesterificação - gera ésteres de ácidos graxos e glicerol. A mistura desses ésteres produzidos é chamada o biodiesel propriamente dito. Em termos técnicos, quando o biodiesel é gerado por metanol, é chamado de EMAG (ésteres metílicos de ácidos graxos). Quando produzido por etanol, o biodiesel pode ser chamado de EEAG (ésteres etílicos de ácidos graxos). O metanol é uma matéria-prima mais barata, reativa e mais

volátil que o etanol. O etanol, por outro lado, é uma matéria-prima renovável já que pode ser produzida por processos de fermentação de biomassa, sendo que o metanol, por sua vez, é tóxico e produzido por fontes não-renováveis como gás natural. Entre os ésteres produzidos, há poucas diferenças entre o EMAG e o EEAG. Por exemplo, o EEAG tem viscosidades ligeiramente maiores e pontos de névoa e fluidez ligeiramente menores que o EMAG (BOZBAS, 2008). Comparando com o diesel de petróleo, o biodiesel apresenta as seguintes propriedades gerais (CASAS et al., 2010a; DEMIRBAS, 2009; YUSUF; KAMARUDIN; YAAKUB, 2011):

- Biodegradabilidade: mais biodegradável que o diesel de petróleo;
- Densidade: depende do tamanho da cadeia de carbonos e do número de ligações duplas. A densidade diminui com o aumento da cadeia e aumenta com a instauração. O biodiesel típico tem sua viscosidade entre 860-900 kg/m³, maior que a do diesel, 800-850 kg/m³;
- Viscosidade Cinemática: é uma das propriedades mais importantes para injeção do combustível durante a combustão. Ao passar pela transesterificação, o óleo vegetal reduz sua viscosidade de 35-40 cSt a 40°C para 3.5-5. Assim, o biodiesel tem uma viscosidade próxima ao do diesel de petróleo: 2-4 cSt a 40°C;
- Ponto Flash: Cada líquido inflamável requer concentrações diferentes de seu vapor no ar para sustentar a combustão. Essa concentração depende da pressão de vapor do líquido, que é relacionada com sua temperatura. O ponto flash é a menor temperatura para que um líquido inflamável entre em combustão quando uma ignição é iniciada. Biodiesel possui um ponto flash maior que o do diesel de petróleo, com valores de 420-450 K;
- Antiespumante: biodiesel puro tem excelentes propriedades antiespumante, melhor que o petrodiesel. Isso permite e assegura o rápido abastecimento sem risco de vazamentos de espuma;
- Número de cetanos: o número de cetanos é um indicativo adimensional da qualidade de ignição de um combustível diesel. Um biodiesel típico apresenta NC entre 45 a 70, valores maiores quando comparados à faixa do petrodiesel, de 40 a 52. Esse número depende da distribuição de ácidos graxos na matéria graxa original. Via de regra, cadeias maiores e mais saturadas levam a maiores NC;
- Estrutura química: o biodiesel é uma combinação de ésteres de ácidos graxos de cadeia reta de 12, 14, 16, 18 e 22 carbonos, enquanto que o diesel de petróleo apresenta uma faixa de hidrocarbonetos de 12 a 25 carbonos, consistindo de parafinas, naftenos, aromáticos, além de compostos nitrogenados e sulfurados;

➤ **Conteúdo de Oxigênio:** Biodiesel geralmente apresenta 11% de oxigênio por possuir ésteres. Isso leva a combustões mais suaves, reduzindo o conteúdo energético. A polaridade do biodiesel traz características de solvência, detergência, lubricidade, entre outros. O diesel de petróleo não contém oxigênio;

➤ **Propriedades a frio:** para o petrodiesel, cada componente possui sua própria temperatura de cristalização, tornando a solidificação um processo gradual. Por outro lado, o biodiesel, por ser uma mistura muito mais simples, com um ou dois componentes dominantes, tem sua solidificação muito mais rápida e de difícil controle. Pontos de congelamento – ou ponto de névoa - de ésteres metílicos puros aumentam com o tamanho da cadeia e diminui com o número de ligações duplas;

➤ **Condutividade:** por sua polaridade, o biodiesel possui excelente condutividade, maior que 500 pico S/m. Assim, reduz o risco de faíscas induzidas estaticamente e fogo;

➤ **Corrosão:** o biodiesel, ao contrário do petrodiesel, não é corrosivo e, portanto, tem melhor manuseio, transporte e armazenamento;

➤ **Poder Calorífico:** propriedade que representa a quantidade de calor transferida dentro da câmara durante a combustão. O poder calorífico do biodiesel é menor (39-41 MJ/kg) quando comparado ao petrodiesel (43 MJ/kg);

➤ **Emissões:** o uso de biodiesel em motores Diesel reduz substancialmente diversas emissões, com exceção de NOx. A Tabela 1 mostra a comparação das emissões com diesel B20 (20% biodiesel v/v) e B100 (100% biodiesel):

Tabela 1 - Emissões a partir do uso de biodiesel.

Tipo de Emissão	B20	B100
Total de HC's não queimados	-20%	-67%
CO	-12%	-48%
CO ₂ - ciclo de produção	-16%	-79%
Material Particulado	-12%	-47%
NOx	+2%	+10%
SOx	-20%	-100%
HC Aromáticos Policíclicos (HAPs)	-13%	-80%
HAPs nitrogenados	-50%	-90%

Fonte: Adaptado de (SHEEHAN et al., 1998)

2.2.3. Matérias-primas

A substituição do diesel fóssil para o biodiesel é viável apenas se satisfazer dois requerimentos básicos. Primeiramente, deve ser de fácil disponibilidade e ambientalmente aceitável. Segundo, deve ser economicamente racional. Nos cenários atuais, o custo do óleo vegetal conta como 60-70% do custo total de produção (HELWANI et al., 2013). As matérias-primas para produção do biodiesel podem ser divididas em diferentes categorias como: óleos comestíveis, óleos não-comestíveis, óleos residuais, gorduras animais e lipídeos de algas (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

A demanda por óleos comestíveis tem aumentado bruscamente nas últimas décadas devido à indústria de alimentos e aos seus usos para a indústria de biodiesel. Óleos vegetais comestíveis são comumente usados na produção de biodiesel principalmente em países como Estados Unidos, Brasil, Argentina, Nações Européias, Malásia e Indonésia, que são os maiores produtores, onde o óleo de soja, de girassol, colza e palma são usados extensivamente (KURAYAMA et al., 2013; LAM et al., 2009; MARTÍNEZ et al., 2014; XIE; ZHAO, 2014). No entanto, a produção contínua em larga escala de biodiesel a partir de óleos comestíveis traz grandes preocupações devido aos problemas envolvidos, como o aumento no preço dos alimentos, aumento da fome, desflorestamento, uso de terras aráveis para produção meramente de plantas oleaginosas. Em suma, matérias-primas de padrão alimentício tornam a produção de biodiesel economicamente inviável, estimulando a busca de fontes mais baratas (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

Recentemente, plantas de óleos não-comestíveis têm ganhado enorme atenção como matérias-primas de nova geração por seu alto conteúdo de óleo, fácil disponibilidade e tendo a vantagem de crescimento em terras não destinadas para agricultura. As mais comuns, utilizadas para produção de biodiesel, são o óleo de semente de jatropha, algodão, karanja, entre outros (SINGH; SINGH, 2010). Essas matérias-primas, no entanto, possuem altas quantidades de ácidos graxos livres, impossibilitando o uso direto de catalisadores alcalinos, pois leva a formação de sabão. A emulsão estável impede a separação do biodiesel do glicerol e, conseqüentemente, reduz o rendimento. Para concentrações de ácidos graxos > 2.5% m/m, já é necessário um pré-tratamento do óleo para que o processamento seja realizado (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

O Brasil possui um grande potencial de óleo vegetal, capaz de alimentar boa parte da população mundial e de produzir energia. O óleo pode ser extraído de diversas espécies de plantas que crescem em diferentes condições ambientais. A diversidade de plantas oleaginosas é enorme,

representadas por diferentes espécies como dendê, macaúba, coco, noz pecã, castanha, macadâmia, pinhão, amendoim, soja, canola, nabo forrageiro, pinhão-manso, tungue, girassol, algodão, linhaça, gergelim, entre outras (GUERRA; FUCHS, 2010). As vantagens do Brasil têm origem não apenas na biodiversidade, já que o território nacional passa por diversas latitudes e climas, facilitando o aparecimento de espécies distintas em cada região, como na qualidade do solo e na disponibilidade de água doce para irrigação em escala industrial.

Outra matéria-prima são óleos de cozinha, que, depois de usados, geralmente são descartados sem nenhuma aplicação futura. Durante os últimos anos, esses óleos residuais têm sido considerados como possíveis matérias-primas para produção de biodiesel devido ao seu baixíssimo custo (AL-HAMAMRE; YAMIN, 2014). Entretanto, óleos residuais possuem altas quantidades de ácidos graxos livres (AGL). Assim, podem ser categorizados em dois grupos: graxa amarela (AGL < 15%) e graxa marrom (AGL > 15%). Esses óleos, após processos de filtração e purificação podem ser utilizados para produção de biocombustíveis. Gorduras animais como gordura bovina, de frango, de peixes, entre outros, são também estudados para produção de biodiesel. O biodiesel oriundo dessas matérias-primas possui alto número de cetanos. Porém, o combustível também apresenta alto ponto de congelamento por sua alta quantidade de cadeias saturadas nas gorduras e são menos resistentes à oxidação pela ausência de antioxidantes naturais (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

Recentemente, tem ocorrido grande interesse nas microalgas no que se refere à produção de biodiesel. De acordo com estudos, além de não necessitar de terras aráveis ou água fresca, há maior rendimento na produção de biodiesel do que outros óleos (CHISTI, 2008). O óleo de microalgas pode conter mais que 80% em peso por biomassa seca. É por essa razão que as microalgas parecem ser a única fonte de biodiesel renovável que é compatível com a demanda por combustíveis de transporte (SPOLAORE et al., 2006). As microalgas têm taxas de crescimento e produtividade mais altas quando comparadas com a silvicultura convencional, requerendo muito menos área de plantio que as outras matérias-primas de origem agrícola (CHISTI, 2007). Enquanto que os rendimentos dos óleos mais comuns usados para produção de biodiesel são menores que 650 L/hectare, o rendimento do óleo de microalgas pode alcançar 3200 L/hectare. Isso mostra a tendência de eliminar os problemas de escassez de comida causada pela larga exploração de terras aráveis para produção de biocombustíveis (GALADIMA; MURAZA, 2014). O principal

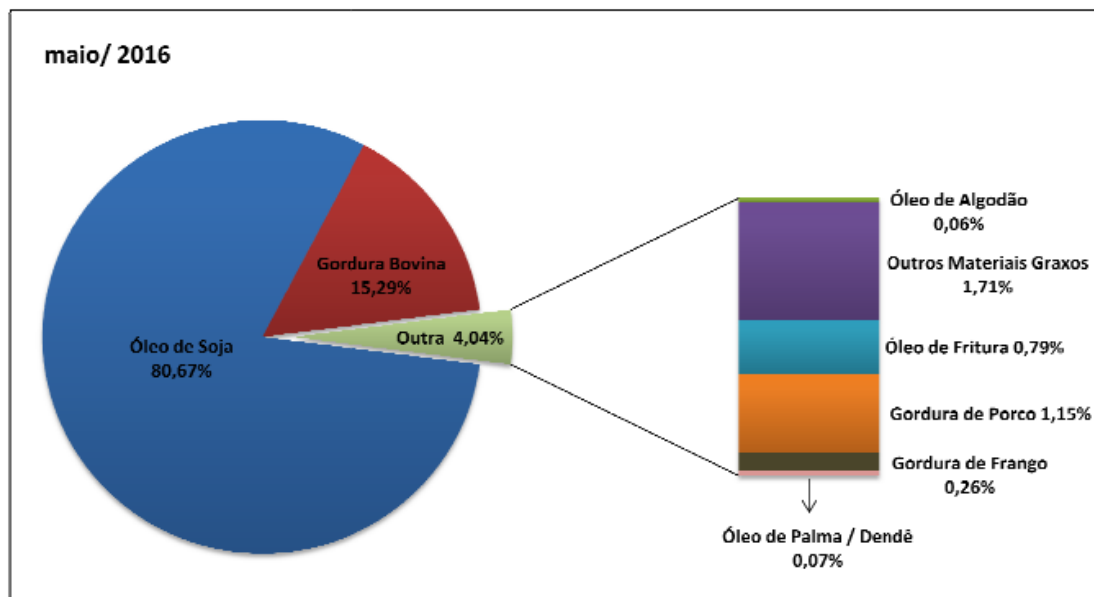
obstáculo, no momento, é o alto custo de produção para a extração do óleo e para biorreatores efetivos de larga escala (VASUDEVAN; BRIGGS, 2008).

O Brasil possui um grande potencial de óleo vegetal, capaz de alimentar boa parte da população mundial e de produzir energia. O óleo pode ser extraído de diversas espécies de plantas que crescem em diferentes condições ambientais. A diversidade de plantas oleaginosas é enorme, representadas por diferentes espécies como dendê, macaúba, coco, noz pecã, castanha, madadâmia, pinhão, amendoim, soja, canola, nabo forrageiro, pinhão-manso, tungue, girassol, algodão, linhaça, gergelim, entre outras (GUERRA; FUCHS, 2010). As vantagens do Brasil têm origem não apenas na biodiversidade, já que o território nacional passa por diversas latitudes e climas, facilitando o aparecimento de espécies distintas em cada região, como na qualidade do solo e na disponibilidade de água doce para irrigação em escala industrial.

2.2.3.1. Óleo de Soja

O soja (*Glycinemax*), apesar da imensa variedade de matérias-primas disponíveis para produção de biodiesel, é a mais utilizada pelos dois maiores produtores mundiais atualmente – Estados Unidos e Brasil (REN 21, 2015). A produção brasileira de biodiesel nos últimos meses deixa clara preferência de produtores de oleaginosas e, conseqüentemente, das indústrias de biodiesel. A Figura 1 mostra que 80% dos cerca dos 350000 m³ de biodiesel produzidos no mês de maio de 2016 utilizaram óleo de soja como matéria-prima. Os 20% restantes correspondem à gordura animal (15%) e as outras oleaginosas, apesar do enorme potencial do país.

Figura 1 - Perfil nacional em maio/2016.



FONTE: ANP (2016)

A hegemonia da soja é consequência da demanda – sempre crescente – por mais farelo protéico, a matéria-prima da ração animal que alimenta o frango, porco e o gado confinado, produtores de carne, de ovos e de leite. Esse fato é resultado do crescimento da economia e da renda per capita, principalmente dos países emergentes. Segundo Dall’agnol (2007), outras razões por que a soja responde pela maior parcela do óleo vegetal brasileiro tem outras causas como:

- A soja tem uma cadeia produtiva bem estruturada;
- O cultivo e colheita desta matéria-prima contam com tecnologias de produção bem definidas e modernas;
- Existe uma ampla rede de pesquisa que assegura pronta solução de qualquer novo problema que possa aparecer na cultura;
- É um cultivo tradicional e adaptado para produzir com igual eficiência em todo o território nacional;
- Oferece rápido retorno do investimento (ciclos de 4 a 5 meses);
- É um produto de fácil exportação, já que há poucos produtores mundiais de soja (EUA, Brasil, Argentina, China, Índia e Paraguai) e há muita demanda por inúmeros países. Isso garante a comercialização a preços sempre compensadores;

- Pode ser armazenado por longos períodos, aguardando a melhor oportunidade para comercialização;
- O biodiesel feito com óleo de soja não apresenta qualquer restrição para consumo em climas quentes ou frios, embora sua instabilidade oxidativa e seu alto índice de iodo inibam sua comercialização na Europa;
- Com exceção do óleo de algodão e gordura animal, é um dos óleos de mais baixo custo;
- Seu óleo pode ser utilizado tanto para o consumo humano, quanto para produção de biodiesel ou outras aplicações industriais;
- A soja produz o farelo protéico mais utilizado na formulação de rações para animais produtores de carne: responde por 69% e 94% do farelo consumido em nível mundial e nacional, respectivamente.

O óleo vegetal de soja geralmente possui a composição química conforme a Tabela 2:

Tabela 2 - Composição do óleo de soja.

Ácido Graxo	Fração Mássica (%)
Palmítico (C16:0)	16,29
Esteárico (C18:0)	6,66
Oleico (C18:1)	22,7
Linoleico (C18:2)	44,13
Linolênico (C18:3)	8,97
Araquídico (C20:0)	0,95
Beênico (C22:0)	0,63

Fonte: Adaptado de MIHAELA et al. (2013)

O óleo de soja apresenta teores ácidos em torno de 0,1 mg KOH/g e massa molar de 874 g/mol (XIE; YANG, 2012). Segundo Keera et al.(2011), os ésteres produzidos pela transesterificação do óleo de soja possuem baixas viscosidades e um alto número de cetanos, tornando-o uma boa matéria-prima para produção de biodiesel. O biodiesel de soja possui propriedades físico-químicas como mostradas na Tabela 3:

Tabela 3 - Propriedades do biodiesel de soja.

Propriedade	Valor
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	4.5
Número de Cetanos	45
Capacidade Calorífica Inferior (MJ/L)	33.5
Ponto de Névoa (°C)	-7
Ponto Flash (°C)	178
Peso Específico (g/mL)	0.885
Resíduos de Carbono (% m/m)	1.74

FONTE: Adaptado de (ALI; HANNA; CUPPETT, 1995; CHANG et al., 1996)

2.3. PRODUÇÃO DE BIODIESEL

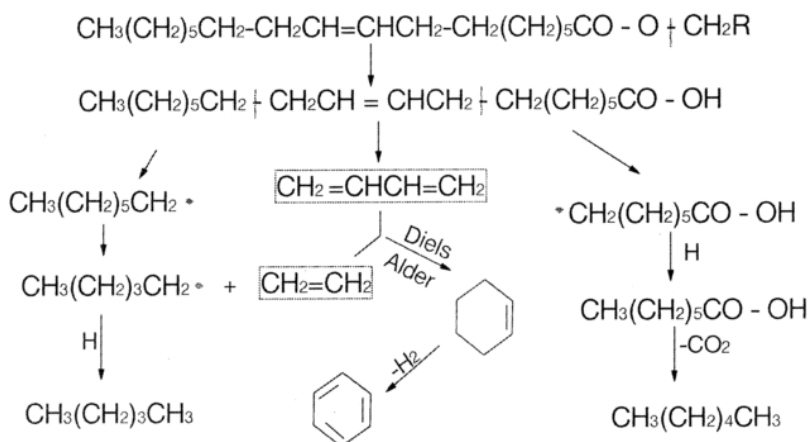
Nas últimas décadas, combustíveis derivados de óleos vegetais com propriedades e performance semelhantes ao do diesel de petróleo têm sido imensamente pesquisados. Os problemas causados pelo emprego de óleos vegetais *in natura* ao motor diesel são geralmente associados pelas suas altas viscosidades, baixas estabilidades à oxidação, baixas volatilidades e combustões incompletas (ROBLES-MEDINA et al., 2009). Dentre as soluções conhecidas, quatro técnicas são as mais praticadas, como:

- 1) Mistura com Diesel: o óleo vegetal pode ser misturado em qualquer proporção com o diesel derivado de petróleo. O uso direto de óleos vegetais ou em blendas são, entretanto, soluções insatisfatórias. Devido à alta viscosidade, composição de ácidos, quantidade de ácidos graxos livres (AGL) dos óleos, ocorrem (a longo prazo) a formação de goma pela oxidação, polimerização durante estocagem e combustão, batida do motor, má partida a frio, formação de coque e perda de lubricidade (PRAMANIK, 2003);
- 2) Microemulsões: são dispersões isotrópicas, lípidas e termicamente estáveis de óleo, água, surfactante e, frequentemente, uma pequena molécula anfifílica, chamada de co-surfactante. São compostas por gotas de tamanho 100 a 1000 Å. Podem ser produzidas por óleos vegetais com um éster e dispersante, ou por óleos vegetais com um álcool e

surfactante, podendo conter ou não diesel de petróleo. Com isso, microemulsões têm menor capacidade calorífica que o petrodiesel, porém apresentam maior volatilidade, reduzindo a formação de coque nos injetores. Uma microemulsão com metanol e óleos vegetais pode apresentar performances semelhantes aos do diesel (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). Apesar de reduzir a viscosidade do óleo, injeções irregulares, formação de grandes depósitos de carbono e combustões incompletas podem ocorrer após certo período de funcionamento do motor (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001);

- 3) Craqueamento térmico (pirólise): definida como a quebra de um composto orgânico em moléculas de tamanho menor através do aquecimento, com ou sem ajuda de um catalisador, e na ausência de oxigênio. O material pirolisado pode ser um óleo vegetal, gordura animal, ácidos graxos ou ésteres metílicos de ácidos graxos (YUSUF; KAMARUDIN; YAAKUB, 2011). A decomposição térmica de triglicerídeos pode produzir alcanos, alquenos, alcadienos, aromáticos e ácidos carboxílicos, como mostrado na Figura 2. Os equipamentos para craqueamento térmico são de custo alto para cargas moderadas. Em adição, enquanto que os produtos são similares quimicamente à gasolina e ao diesel de petróleo, a remoção de oxigênio necessária para a pirólise exclui qualquer benefício ambiental de utilizar um combustível oxigenado. A técnica produz materiais de baixo valor e, algumas vezes, mais gasolina do que diesel (MA; HANNA, 1999).

Figura 2 - Craqueamento térmico do óleo vegetal.



FONTE: SCHWAB et al. (1988)

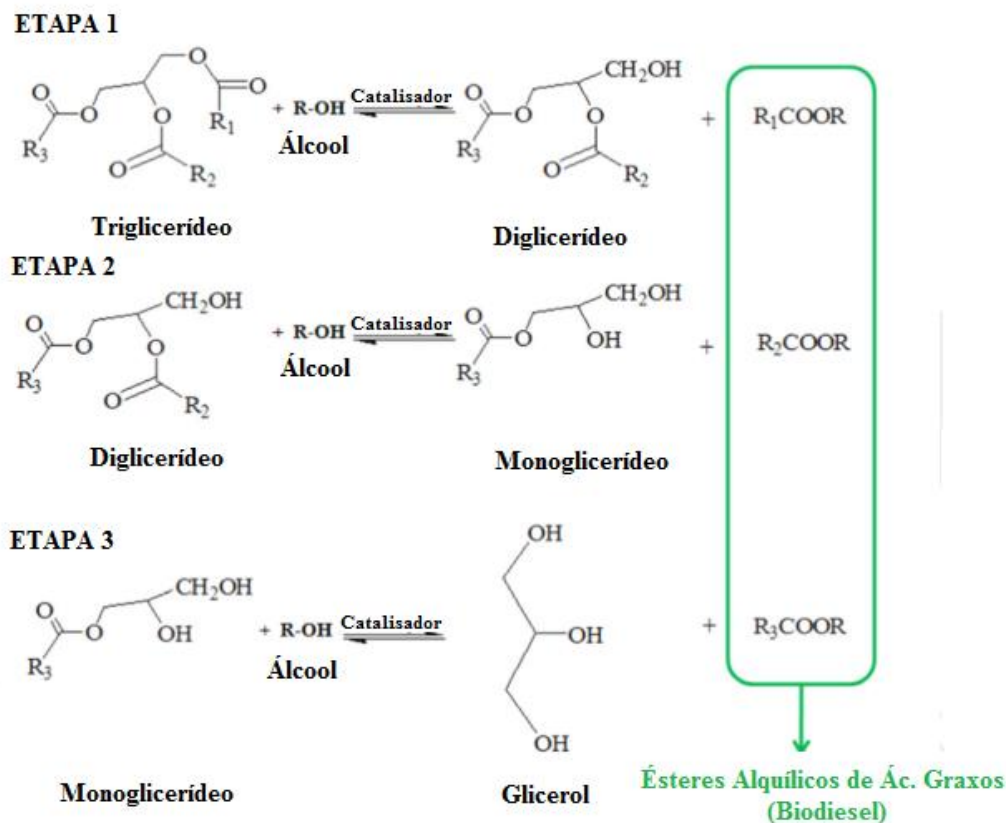
- 4) Transesterificação: é de longe a técnica mais estudada e aplicada. Consiste na reação do óleo vegetal (triglicerídeos) com um álcool, produzindo o biodiesel (ésteres alquílicos de ácidos graxos) e glicerol como subproduto. Os parâmetros de operação mais importantes para a transesterificação são a temperatura de reação, tempo de reação, pressão, excesso de álcool, concentração e tipo de catalisador, intensidade de mistura e tipo de matéria-prima (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007).

2.3.1. Transesterificação

A conversão de triglicerídeos em glicerol, na verdade, envolve três reações reversíveis consecutivas. A primeira etapa é a conversão dos triglicerídeos em diglicerídeos, seguida pela conversão dos diglicerídeos em monoglicerídeos e, por último, a conversão dos monoglicerídeos em glicerol, gerando uma molécula de éster alquílico de ácido graxo a cada reação (MA; HANNA, 1999). A transesterificação, também chamada de alcoólise, é a troca de um álcool de um éster por outro álcool em um processo similar à hidrólise, exceto pelo fato que um álcool é usado ao invés de água (BARNWAL; SHARMA, 2005). A reação de transesterificação decorre com o uso de um álcool primário ou secundário contendo 1-8 carbonos, na presença ou não de catalisador (DEMIRBAS, 2005). Entretanto, metanol e etanol são mais utilizados, devido suas reatividades superiores, polaridade, disponibilidade e baixo custo (AVHAD; MARCHETTI, 2015). A Figura 3 mostra as reações de transesterificação, passo a passo. Devido a reversibilidade da transesterificação, é necessário que haja um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio para os produtos (MA; HANNA, 1999).

No geral, triglicerídeos e álcoois não são miscíveis para formar uma fase única de mistura. Para aumentar a miscibilidade das fases e, conseqüentemente, a velocidade da reação de transesterificação dos óleos vegetais, deve-se adicionar catalisadores (químicos ou enzimáticos) ou empregar tecnologias como fluidos supercríticos (ABBASZADEH et al., 2012). Os catalisadores usados na produção de biodiesel são divididos em duas categorias: homogêneos e heterogêneos. Quando o catalisador permanece na mesma forma líquida dos reagentes, trata-se de uma catálise homogênea. Caso contrário, quando o catalisador é um sólido ou líquido imiscível, ocorre uma catálise heterogênea (HELWANI et al., 2009a).

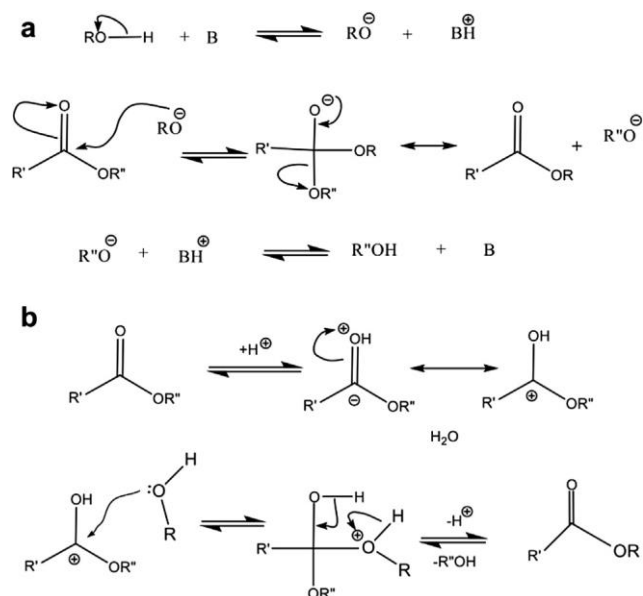
Figura 3 - Reação de transesterificação.



FONTE: Adaptado de AVHAD; MARCHETTI (2015)

Em métodos catalíticos, a seleção do catalisador apropriado é um importante parâmetro para reduzir o custo de produção do biodiesel (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008). Um fator que determina a escolha do catalisador é a qualidade do óleo empregado, no que se refere à quantidade de ácidos graxos livres (AGL) e água presentes. De modo geral, óleos com baixa quantidade de AGL são empregados para transesterificação com um catalisador de caráter básico, que resulta em boas conversões em um tempo relativamente baixo. Por outro lado, catalisadores ácidos são utilizados para transesterificação de óleos vegetais ácidos. Na catálise ácida, ocorre a protonação do grupo carbonila do triglicerídeo, criando um intermediário tetraédrico. Em meio alcalino, há a criação de um alcóxido nucleofílico do álcool, o que ataca a parte eletrofílica da carbonila, como mostrado na Figura 4. Isso faz com que a transesterificação tenha taxas de reação maiores quando catalisada por uma base (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

Figura 4 - Mecanismo da catálise básica (a) e ácida (b).



FONTE: DEMIRBAS (2008b)

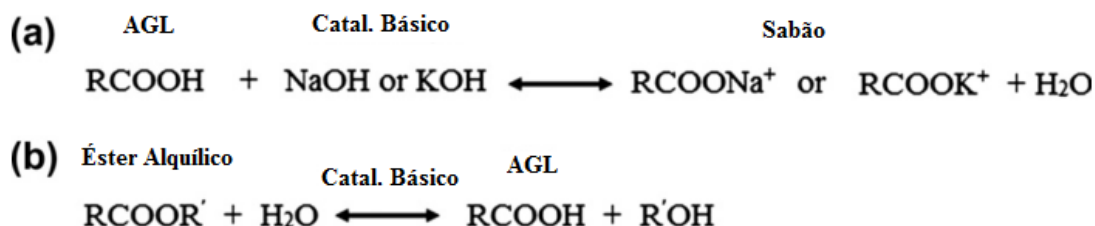
Na catálise homogênea alcalina, são empregados, na maioria das vezes, NaOH ou KOH. Estes catalisadores comumente usados pela indústria de biodiesel pelas seguintes razões (KAWASHIMA; MATSUBARA; HONDA, 2009):

- Condições modestas de reação;
- Altas conversões podem ser atingidas em um tempo curto;
- Possuem alta atividade catalítica;
- São econômicos e de fácil disponibilidade.

Os fatores limitantes do processo de transesterificação alcalina básica são a sensibilidade da pureza dos reagentes, quantidade de AGL e concentração de água no meio reacional. Quando óleos possuem quantidades significativas de ácidos graxos livres e água, eles não podem ser convertidos em biodiesel por essa via devido à reação de saponificação. A formação de sabão pela reação do óleo com o catalisador básico dificulta a separação do biodiesel, glicerol e água de lavagem, o que causa produção demasiada de efluente. Além disso, a hidrólise faz com que o rendimento do processo caia, tanto pela conversão de ésteres em AGL, quanto ao consumo de catalisador (MEHER et al., 2006). O sabão causa aumento da viscosidade, formação de géis que

reduzem o rendimento de ésteres e faz com que a separação se torne mais difícil (ENWEREMADU; MBARAWA, 2006). As reações de saponificação e hidrólise são mostradas na Figura 5:

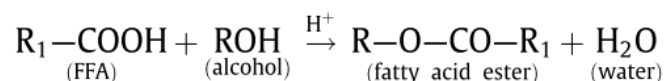
Figura 5 - Reação de saponificação (a) e hidrólise (b).



FONTE: Adaptado de MEHER et al.(2006)

A catálise homogênea ácida é uma alternativa para o processamento de triglicerídeos em biodiesel, especialmente quando se utilizam matérias-primas de baixo custo, como óleos com alta quantidade de AGL (CANAKCI; GERPEN, 1999). Nessa técnica, utilizam-se usualmente H_2SO_4 e HCl , e inicia com a mistura do óleo diretamente com o álcool acidificado, para que a transesterificação e separação ocorram em uma única etapa, com álcool agindo tanto como solvente como reagente da esterificação, conforme a Figura 6 (CERVERÓ; COCA; LUQUE, 2008):

Figura 6 - Reação de esterificação.



FONTE: (LEUNG; WU; LEUNG, 2010)

A transesterificação catalisada por um ácido, no entanto, requer maiores temperaturas e quantidades de catalisador e de álcool com o objetivo de reduzir o tempo de reação, quando comparadas a catálise alcalina (ENWEREMADU; MBARAWA, 2006). A maior vantagem da catálise ácida é a possibilidade de esterificação de AGL da matéria-prima graxa, já que na catálise básica há o risco da reação de saponificação. No entanto, a transesterificação homogênea ácida é especialmente sensível a presença de água. Foi reportado que concentrações de água próximas a 0.1% m/m é capaz de afetar negativamente o rendimento de EMAG e que, em concentrações de 5% m/m, inibe completamente a reação (CERVERÓ; COCA; LUQUE, 2008). Outras desvantagens da catálise ácida são a corrosão de equipamentos, a maior produção de efluentes, o

difícil reciclo, a formação de produtos secundários, maiores temperaturas e tempos de reação, baixa atividade catalítica e processamento mais elaborado (DI SERIO et al., 2007; GOFF et al., 2004).

A Tabela 4 resume as condições de operação para produção de biodiesel através da catálise homogênea:

Tabela 4 - Resumo das condições de processamento por catálise homogênea.

Condição	Cat. Básico	Cat. Ácido
Matéria-Prima	Triglicerídeos refinados (AGL < 0.5% m/m e H ₂ O < 0.06% m/m)	Triglicerídeos com alta quantidade de AGL
Razão Molar Álcool/Óleo	3:1 - 9:1 (usualmente 6:1)	30:1 - 50:1
Temperatura	20 - 75°C (usualmente 60 - 65°C)	50 - 150°C
Pressão	0.14 - 0.41 MPa	0.4 MPa
Catalisador	NaOH e KOH	H ₂ SO ₄
Concentração de catalisador	0.25 - 2% m/m óleo	0.1 - 5% m/m óleo
Agitação	300 - 600 rpm	300 - 600 rpm
Tempo de reação	1 - 4h (usualmente 1h) para conversões > 98%	4h para conversões > 97%

FONTE: Adaptado de BART; PALMERI; CAVALLARO (2010); NAIK et al. (2008).

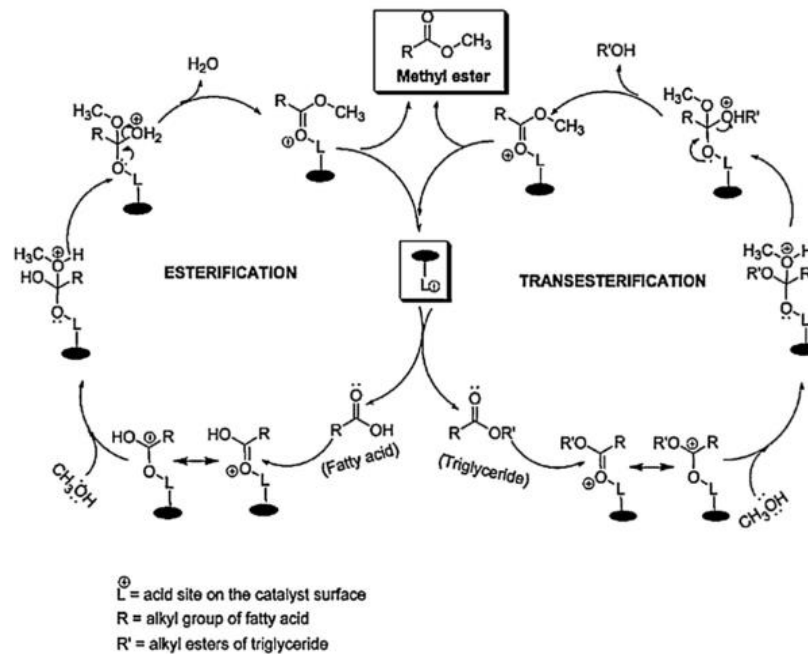
Apesar de os catalisadores homogêneos serem imensamente utilizados para produção de biodiesel, devido às altas atividades e relativos baixos custos, o tratamento requerido após a reação para a remoção do catalisador residual do meio e a disposição da grande quantidade de efluente aquoso gerado aumentam o custo operacional e, conseqüentemente, do biodiesel. Além disso, catalisadores homogêneos são consumidos durante o processo e não podem ser reutilizados.

Catalisadores heterogêneos são econômica e ecologicamente benignos, sendo de fácil separação dos produtos, simplificam as etapas de purificação e podem ser reutilizados (AVHAD; MARCHETTI, 2015). De acordo com Yan et al.(2010), o uso de catalisadores sólidos, ao contrário dos homogêneos, reduz o custo e o tempo perdido com as etapas de lavagem e purificação, o que minimiza a quantidade de efluente gerado. A pureza dos ésteres gerados pode chegar a valores > 99% (HELWANI et al., 2009b). Ademais, a produção de biodiesel com catalisadores heterogêneos previne a indesejável saponificação e pode ser feita de modo batelada ou contínuo (leito fixo) (ABBASZAADEH et al., 2012; ANTUNES; VELOSO; HENRIQUES, 2008).A atividade desses

catalisadores depende intrinsecamente de sua natureza, sítios ativos, morfologia estrutural, porosidade e estabilidade térmica. Os catalisadores sólidos apresentam menores taxas de reação que os homogêneos, sendo esse fato resolvido aumentando a temperatura de reação e sua concentração na mistura (AVHAD; MARCHETTI, 2015). Essas menores velocidades de reação podem ser explicadas pelas reduzidas taxas de transferência de massa, uma vez que há a formação de três fases distintas - óleo, álcool e sólidos (MBARAKA; SHANKS, 2006). Os mecanismos de reação da catálise heterogênea seguem os mesmos princípios da catálise homogênea, tanto ácida como alcalina (DI SERIO et al., 2008; ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011).

Catalisadores heterogêneos ácidos têm a habilidade de catalisar simultaneamente as reações de transesterificação e esterificação, como mostrado na Figura 7. Isso acaba sendo importante para produção de biodiesel de matérias-primas de baixa qualidade com alto teor de AGL, além de serem mais seguros ao manuseio (MAÇAIRA et al., 2011). Apesar da baixa atividade, têm sido usados em muitos processos industriais devido a sua maior variedade de sítios ácidos com diferenças de forças de Bronsted ou Lewis, quando comparados aos homogêneos ácidos (PATIL; DENG, 2009). Materiais como Nafion-NR50, zircônia sulfatada e zircônia tungstaneada são os principais catalisadores ácidos estudados para produção de biodiesel, devido à presença de sítios ácidos de considerável força (HELWANI et al., 2009b). Os catalisadores sulfurados para conversão de óleos ácidos em biodiesel têm sido investigados por pesquisadores já que o ácido sulfúrico (usado em catálise homogênea) apresenta muito maior tolerância a AGL e água do que NaOH ou KOH, o que sugere que esses catalisadores podem ser apropriados para produção de biodiesel (YAN et al., 2010b).

Figura 7 - Mecanismo de catálise ácida heterogênea para produção de biodiesel.



Fonte: (SANI; DAUD; ABDUL AZIZ, 2014)

Kiss et al.(2006) estudaram diversos catalisadores sólidos ácidos a baixas temperaturas para reação de esterificação, como zircônia sulfatada, zeólitas, resinas de troca-iônica e óxidos mistos. O estudo revelou que a zircônia sulfatada foi o catalisador mais ativo para esterificação. Outros catalisadores ácidos a baixas temperaturas pesquisados para processamento de biodiesel incluem os catalisadores heteropoliácidos (HPAs).

A produção de biodiesel de alta qualidade a partir de um óleo vegetal de baixo custo foi reportado por Chai et al.(2007), que utilizaram $CS_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ em seus trabalhos. Dentre os óxidos ácidos utilizados para transesterificação de óleos vegetais, também se podem citar, óxido de nióbio (Nb_2O_5) e alumina (Al_2O_3), sendo esse último muito utilizado como suporte para outros catalisadores (BENJAPORNKULAPHONG; NGAMCHARUSSRIVICHAI; BUNYAKIAT, 2009; GONÇALVES et al., 2011).

As reações que empregam bases heterogêneas envolvem a interação dos sítios básicos de Lewis ou Bronsted do catalisador com o álcool. Acontece, então, a quebra da ligação do álcool, removendo um H^+ e formando um alcóxido (RO^-). Esse alcóxido gerado reage com o triglicérido para formar biodiesel e glicerol nas etapas subsequentes. A formação do alcóxido depende da força básica dos sítios ativos do catalisador. A maioria dos catalisadores sólidos alcalinos são óxidos básicos com alta área superficial e mais ativos que os ácidos. Os mais comuns e aplicáveis em

estudos de biodiesel são zeólitas básicas, óxidos alcalino terrosos, óxidos de transição, carbonatos e compostos tipo hidrotalcita (GALADIMA; MURAZA, 2014). Óxidos de metais do grupo 2, particularmente CaO e MgO, são prontamente disponíveis, têm baixo custo e são bastante ativos. Óxido de cálcio tem sido muito utilizado segundo a literatura, pois tem longa vida útil, possui alta força alcalina, baixa solubilidade em metanol e requer apenas condições moderadas de reação. Entretanto, CaO lixivia para o meio reacional, o que torna necessária a sua remoção do biodiesel através da lavagem com água. Isso faz com que a vantagem do uso de catalisadores heterogêneos se perca (LIU et al., 2008). Óxidos mistos de Cálcio e elementos de transição como Fe, Ce, Zr e La também têm sido estudados para transesterificação, obtendo-se rendimentos > 95%. Entretanto, tempos longos de reação são requeridos. Entre os materiais suportados, Al₂O₃ mostra alta atividade, devido especificamente a suficiente estabilidade e dispersão (CHOUHAN; SARMA, 2011; MA et al., 2008).

Zeólitas básicas e hidrotalcitas têm ganhado crescente atenção. Materiais como óxidos suportados por zeólitas, ETS-10 e faujasitas são muito usados para produção de biodiesel. A troca iônica com cátions fortemente positivos são pontos-chave para a atividade à transesterificação. Albuquerque et al. (2008) estudaram o comportamento de CaO suportado nas zeólitas MCM-41 e SBA-15. Quando suportado em SBA-15, CaO demonstrou tanto atividade quanto estabilidade. Hidrotalcitas Mg-Al têm boa basicidade, mas problemas como dissolução requerem uma síntese minuciosa. A preparação pelo método de co-precipitação tem mostrado estabilidade satisfatória (GALADIMA; MURAZA, 2014). O uso de óxidos mistos ou o suporte de um óxido em outro é uma solução para reduzir a lixiviação, graças à forte interação entre os óxidos, ou pela introdução a uma propriedade bifuncional, que aumenta a resistência a ácidos graxos ou umidade (SHARMA; SINGH; KORSTAD, 2011; YAN et al., 2009).

A Tabela 5 a seguir resume alguns catalisadores heterogêneos investigados para produção de biodiesel:

Tabela 5 - Rendimentos de diferentes catalisadores sólidos para produção de biodiesel.

Tipo	Catalisador	Rendimento (%)/ Temperatura (°C)/Tempo(h)	Referência
Base	Nano MgO	98/250/0,3	(WANG; YANG, 2007)
Base	MgO/SBA-15	96/220/5	(LI; RUDOLPH, 2008)
Base	K ₂ CO ₃ /MgO	99/70/2	(LIANG et al., 2009)
Base	MgO-MgAl ₂ O ₄	57/65/10	(WANG et al., 2008)
Base	MgO-La ₂ O ₃	100/25/2.2	(MACEDO et al., 2006)
Base	MgO-ZrO ₂	100/65/0.5	(SREE et al., 2009)
Base	CaO	98/65/2	(LIU et al., 2008)
Base	Ca(OCH ₃) ₂	98/65/3	(KAWASHIMA; MATSUBARA; HONDA, 2009)
Base	CaO/SiO ₂ (SBA-15)	95/60/5	(ALBUQUERQUE et al., 2008)
Base	Li/CaO	100/60/3	(WATKINS; LEE; WILSON, 2004)
Base	CaO/ZnO	94.2/60/1	(NGAMCHARUSSRIVICHAI; TOTARAT; BUNYAKIAT, 2008)
Base	CaZrO ₃	88/60/6	(KAWASHIMA; MATSUBARA; HONDA, 2009)
Base	CaO-CeO ₂	97/85/2	(THITSARTARN; KAWI, 2011)
Base	SrO	95/65/0.5	(LIU et al., 2007a)
Base	HT Mg-Al	90.5/65/4	(ZENG et al., 2008)
Base	HT Li-Al	83/65/1	(SHUMAKER et al., 2008)
Base	Zeólita ETS-10	95/120/24	(SUPPES et al., 2004)
Base	Resinas Aniônicas	80/50/1	(LIU et al., 2007b)
Ácido	ZrO ₂	64.5/200/1	(JITPUTTI et al., 2006)
Ácido	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	90/200/1	(JITPUTTI et al., 2006)
Ácido	SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	40/120/1	(DE ALMEIDA et al., 2008)
Ácido	SO ₄ ²⁻ /SnO ₂	65/180/3	(LAM; LEE; MOHAMED, 2009)
Ácido	SO ₄ ²⁻ /SnO ₂ -SiO ₂	80/180/3	LAM; LEE; MOHAMED, 2009)
Ácido	SO ₄ ²⁻ /SnO ₂ -Al ₂ O ₃	80/180/3	LAM; LEE; MOHAMED, 2009)
Ácido	WO ₃ /ZrO ₂	97/200/5	(SUNITA et al., 2008)
Ácido	ZnO/Al ₂ O ₃	85/200/1.5	(LIU et al., 2007b)
Ácido	WO ₃ /ZrO ₂ /MCM-41	85/200/2.5	(JIMÉNEZ-LÓPEZ et al., 2011)
Ácido	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂	77/200/10	(KULKARNI et al., 2006)
Ácido	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Ta ₂ O ₅	65/65/24	(GARCÍA-SANCHO et al., 2011)
Ácido	Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	96/65/1	(CHAI et al., 2007)
Ácido	MnO-TiO	87/260/0.35	(GOMBOTZ et al., 2012)
Ácido	VOPO ₄	80/150/1	(DI SERIO et al., 2007)
Ácido	Ác. Sulfônico/SBA-15	96/180/8	(MELERO et al., 2010)
Ácido	Nb ₂ O ₅ -MCM-41	95/200/4	(GARCÍA-SANCHO et al., 2011)

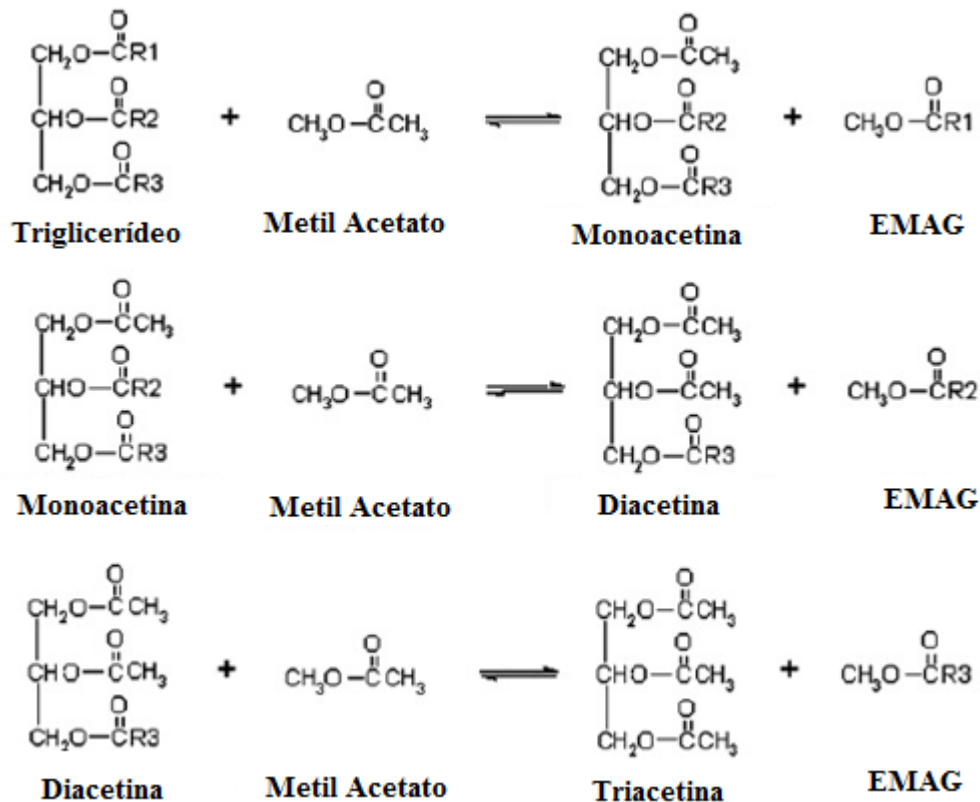
2.3.2. Interesterificação

Atualmente, a principal técnica de produção industrial de biodiesel é a reação de transesterificação entre triglicerídeos (óleos ou gorduras) e metanol na presença de um catalisador, usualmente alcalino homogêneo (CASAS et al., 2010b). Um dos grandes problemas do processo é a produção do glicerol de baixa pureza (80-88%), que é geralmente tratado como um subproduto (PRAMANIK; TRIPATHI, 2005; VOEGELE, 2008). Estequiometricamente, o glicerol é produzido em 10% m/m da produção total de biodiesel (RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED, 2010). As aplicações convencionais e o atual mercado do glicerol não conseguem absorver o excesso de produção, que deve passar por um custoso processo de refino, aumentando o custo de processo e, conseqüentemente, do biodiesel. O glicerol para ser utilizado em processos industriais deve atingir pureza de 98%. Além disso, após a reação de transesterificação, há uma pequena quantidade de glicerol na fase éster, que deve ser removida devido à possibilidade de formação de acroleína dentro do motor Diesel. Quando polimerizada, a acroleína gera problemas de entupimento de bicos injetores e formação de depósitos em válvulas e pistões, reduzindo a vida útil do veículo (ATADASHI et al., 2012; KATRYNIOK et al., 2010).

Tendo em vista o aumento do preço do biodiesel pela formação inevitável de glicerol e sua saturação no mercado, têm-se desenvolvido técnicas alternativas de produção do biodiesel (CALERO et al., 2015). Dentre essas técnicas está a interesterificação, em que se substitui o álcool (metanol, etanol) por um éster de cadeia curta, como metil acetato (DONÁ et al., 2013). Obtêm-se, assim, EMAG e triacetina, ao invés de glicerol, como mostrado na Figura 8.

A triacetina é um composto de alto valor comercial, usado como agente plastificante e gelatinizante para polímeros e explosivos e como aditivo para as indústrias farmacêutica, cosmética e de tabaco (MADDIKERI; PANDIT; GOGATE, 2013). Segundo pesquisadores, a triacetina também pode servir como um aditivo para o biodiesel. A adição do composto ao biocombustível melhora suas propriedades como viscosidade, estabilidade de oxidação e fluxo a frio, e reduz a batida do motor e emissões de exaustão (CASAS et al., 2010a; SAKA; ISAYAMA, 2009). Isso representa uma grande vantagem frente à transesterificação, já que todo o produto é aproveitado, fazendo com que a triacetina não seja considerada como um resíduo da produção, como acontece com o glicerol.

Figura 8 - Reação de interesterificação.



FONTE: Adaptado de (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2013)

Há relativamente poucos estudos sobre a produção de biodiesel pela reação de interesterificação. Usai et al.(2010) investigaram a reação de óleos vegetais e metil acetato na presença de lipases. A técnica, no entanto, não se mostra promissora, já que envolve altos custos de produção e conversões altas só são alcançadas com tempos muito longos de reação (MEHER; VIDYASAGAR; NAIK, 2006). Maddikeri et al.(2013) estudaram a reação com auxílio de ultrassom. Um rendimento de 90% foi atingido na reação de óleos residuais e metil acetato em condições brandas. Apesar da eficiência do método, as tecnologias atuais de ultrassom têm custo elevado para escalas de produção maiores. A reação de interesterificação também foi estudada através da aplicação de metil acetato supercrítico. Segundo Goembira e Saka(2013), o óleo vegetal pode ser convertido em biodiesel com metil acetato a 350°C, 20 MPa e razão molar metil

acetato/óleo de 42:1. Apesar de não necessitar catalisador, a técnica apresenta problemas como alto custo de produção e inevitável degradação térmica.

Não há praticamente trabalhos envolvendo catalisadores heterogêneos na literatura. Muito comumente autores utilizam metóxido de potássio em seus estudos (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2011b; MADDIKERI; PANDIT; GOGATE, 2013). Embora seja um catalisador de baixo custo, o metóxido de potássio leva à transesterificação e, conseqüentemente, à produção de glicerol, tornando a interesterificação sem sentido. Por outro lado, Wu et al.(2014) utilizaram o catalisador ácido magnético $S_2O_8^{2-}/ZrO_2-TiO_2-Fe_3O_4$ em uma reação *in situ* de metil acetato e sementes de algodão, obtendo uma conversão ótima de 98.5%. O processo, entretanto, requer uma concentração muito alta de catalisador e tempos de reação de quase 11 h.

Enfim, a produção de EMAGs pela reação de interesterificação com uso de catalisadores heterogêneos tem as seguintes vantagens:

- Não há produção de glicerol, mas sim de um composto de maior valor agregado (triacetina);
- Embora de maior custo, metil acetato não apresenta toxicidade como metanol;
- O uso de catalisadores sólidos têm benefícios como melhor manuseio e possibilidade de reutilização em outras reações;
- A produção de efluentes é minimizada, já que não necessita de processos de lavagem/neutralização dos produtos;
- Como a triacetina e o biodiesel formam uma única fase e este suproduto é considerado um aditivo a este combustível, a separação dos produtos finais é facilitada, pois são necessárias apenas etapas de evaporação do metil acetato em excesso e retirada do catalisador sólido;
- É um processo passível de aumento de escala e aplicação em modo contínuo.

2.4. HIDROTALCITAS

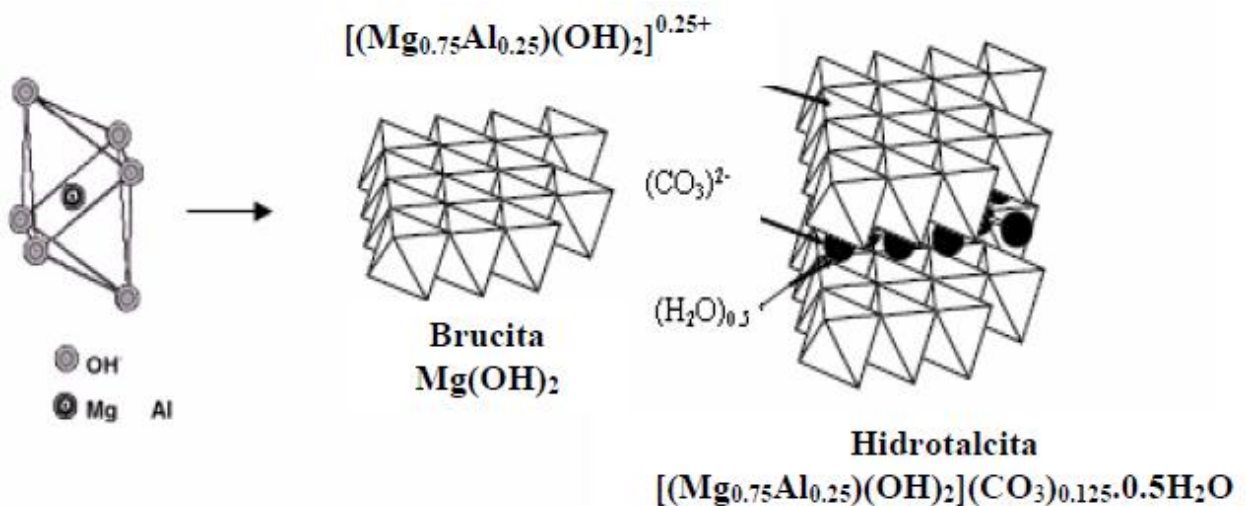
2.4.1. Definição

Argilas aniônicas é o termo utilizado para designar hidróxidos duplos lamelares (HDL's), sejam eles naturais ou sintéticos, contendo espécies aniônicas no domínio interlamelar (CREPALDI; VALIM, 1998). Minerais da família das argilas aniônicas são reportadas desde o século XIX, sendo a hidrotalcita, de fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, uma argila natural

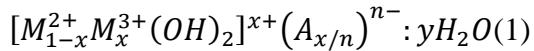
contendo íons carbonato intercalados entre as lamelas de magnésio e alumínio, a mais conhecida. Quando a natureza dos cátions e ânions muda, os compostos são chamados de “compostos tipo hidrotalcita” (RODRIGUES, 2007). A estrutura desses tipos de compostos pode ser comparada à da brucita, $Mg(OH)_2$, onde as lamelas são neutras com cátions de magnésio localizados no centro do octaedro e tendo nos vértices ânions hidroxila. Os octaedros são unidos pelas arestas através de ligações de Van der Waals e ligações de hidrogênio (CARLINO, 1997).

Ao se substituir cátions divalentes por trivalentes, obtêm-se lamelas positivamente carregadas. Para que as lamelas estabilizem eletronicamente, é necessária a presença de ânions (contra-íons) no espaço interlamelar. Esse espaço é constituído essencialmente por ânions e moléculas de água de hidratação, os quais se apresentam de forma bastante caótica em comparação as camadas positivas, sendo livres para se moverem através de quebra e formação de ligações com as lamelas. A estrutura dos Hidróxidos duplos lamelares são mostradas na Figura 9. A espécie aniônica mais comumente encontrada no domínio interlamelar é o carbonato. Porém, um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, pode ocupar esse domínio (BELLOTTO et al., 1996). Alguns pesquisadores, devido ao estado desordenado na região interlamelar, mudanças no estado de hidratação e propriedades elétricas, consideram o espaço entre as lamelas positivas como um estado “quase-líquido” (FERREIRA, 2001).

Figura 9 - Estrutura da brucita e do HDL natural hidrotalcita.



Geralmente, os Hidróxidos Duplos Lamelares apresentam a seguinte fórmula geral (CREPALDI; VALIM, 1998; KAMEDA et al., 2007; SUÁREZ et al., 2007):



Onde:

- M^{2+} é um metal divalente, podendo ser Mg, Ni, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ca;
- M^{3+} é um metal trivalente, podendo ser Al, Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Sc, Ga;
- A é o ânion no espaço interlamelar de carga n-, como Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , NO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$, $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$;
- x é a razão molar $M^{3+}/(M^{3+} + M^{2+})$ e se encontra na faixa 0.1 a 0.5;
- y é o estado de hidratação do HDL.

Conforme a combinação dos cátions di e trivalentes, obtêm-se HDL variados, dependendo da composição e do método de síntese utilizados. Para formar um HDL, os cátions metálicos devem apresentar coordenação octaédrica e raio iônico de 0.5 a 0.7 Å, isto é, valores próximos ao cátion Mg^{2+} (0.65Å), para que sejam acomodados nas camadas tipo brucita (CREPALDI; VALIM, 1998). Para um composto ser tipo hidrotalcita, não é necessário que contenha apenas dois cátions metálicos. Diversas argilas aniônicas naturais contêm misturas de cátions di e trivalentes. Uma HDL, por exemplo, pode apresentar cátions Mg^{2+} , Zn^{2+} e Al^{3+} em sua estrutura, sendo que geralmente um deles apresenta quantidade predominante e outros em pequenas proporções ou traços (REICHLE, 1986).

Na preparação das HDL's, um fator de grande importância é capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial. Quanto maior a capacidade de estabilização, mais facilmente o composto se formará. Esse fato depende, principalmente, das interações eletrostáticas entre as camadas tipo brucita e o ânion interlamelar. De acordo com Miyata (1983), a constante de equilíbrio aumenta com a diminuição do raio iônico da espécie intercalada. A ordem de seletividade para ânions monovalentes foi determinada como $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ e para ânions divalentes como $CO_3^{2-} > SO_4^{2-}$. Foi constatado que ânions divalentes estabilizam muito mais que os monovalentes, sendo o ânion carbonato o mais indicado para síntese de compostos tipo hidrotalcita.

Hidróxidos Duplos Lamelares, tanto naturais como sintéticos, possuem faixas de temperaturas para decomposição térmica. Essas faixas variam de um material para outro. A

calcinação de uma hidrotalcita, por exemplo, é caracterizada por algumas etapas sequenciais. Em atmosfera inerte, tem-se a perda de água de hidratação em uma faixa que vai de 25°C a cerca de 200°C. De 200°C até aproximadamente 450°C, acontece a decomposição de parte dos íons hidróxido e íons carbonato intercalados, resultando no composto $Mg_{1-x}Al_xO(OH)_x$. De 400 a 600°C ocorre a decomposição dos íons hidróxido restantes, formando um óxido misto $Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2}$ (CREPALDI; VALIM, 1998). Esses óxidos mistos formados pela calcinação da hidrotalcita apresentam propriedades básicas de estrutura amorfa de grande área superficial, sendo importantes para diversas aplicações industriais (NEWMAN; JONES, 1998).

2.4.2. Síntese

Há descrito na literatura diferentes meios de preparar compostos tipo hidrotalcita, como (CREPALDI; VALIM, 1998):

- Coprecipitação;
- Método sal-óxido;
- Síntese Hidrotérmica;
- Substituição do ânion interlamelar.

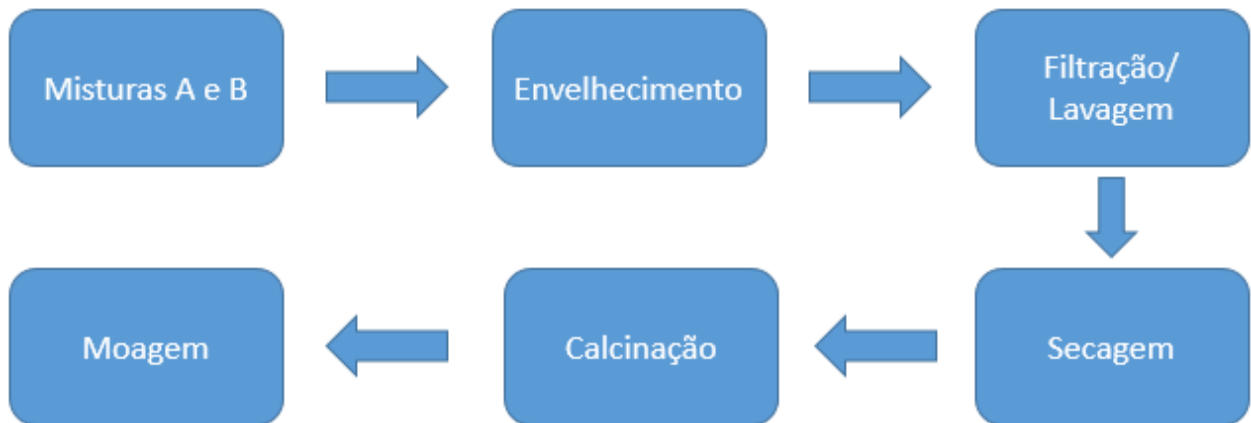
O método de coprecipitação – também chamado de método sal-base – é o mais usado, devido sua relativa simplicidade e eficiência. Essa técnica pode ser realizada com o pH do meio variável ou constante.

A coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo sais dos cátions divalente e trivalente (como nitratos hidratados dos cátions de interesse) e uma solução contendo o hidróxido e o ânion a ser intercalado (hidróxido e carbonato de potássio, por exemplo). Condições como concentração das soluções, velocidade de adição de uma mistura sobre a outra, pH final da suspensão formada, grau de agitação e temperatura da mistura em torno dos 60°C devem ser controladas. O controle da temperatura e pH faz-se necessário para prevenir a formação de outras fases como a precipitação dos hidróxidos simples. A precipitação é seguida de um tratamento hidrotérmico para a cristalização do material.

A pH constante, adicionam-se as soluções dos sais dos cátions e a solução alcalina simultaneamente. O método necessita de um potenciômetro para controle do pH e dois

tituladores automáticos para que as soluções sejam adicionadas ao mesmo tempo. Destacam-se como vantagens a maior homogeneidade dos materiais obtidos e a maior versatilidade quanto ao controle de condições, embora possua um custo mais elevado em relação aos outros métodos devido a aparelhagem utilizada (REICHLE, 1986). No geral, os compostos tipo hidrotalcita sintetizados pelo método da coprecipitação segue o esquema mostrado na Figura 10.

Figura 10 - Fluxograma de síntese dos HDLs através do método de coprecipitação.



FONTE: Própria

2.4.3. Aplicações

Pela facilidade de síntese dos compostos tipo hidrotalcita a um custo relativamente baixo, HDLs têm sido estudados em diversas aplicações como adsorventes, trocadores aniônicos, catalisadores e carreadores de fármacos. Na área ambiental, HDLs podem ser aplicados como adsorventes recicláveis no tratamento de águas contaminadas por pesticidas, metais pesados e corantes (GILLMAN, 2006; INACIO et al., 2001; ORTHMAN; ZHU; LU, 2003; PAVLOVIC et al., 2005). Compostos tipo hidrotalcita também podem ser utilizados na área de produtos farmacêuticos. São usados com sucesso em matrizes para adaptar estruturas híbridas de orgânicos e argila ou como novos materiais biocompatíveis. Estudos sugerem que os nanohíbridos fármacos-HDLs podem formar a base para desenvolvimento de sistemas de liberação de drogas. Ademais, a incorporação de drogas entre as camadas de metal-hidróxido da argila é capaz de isolar as moléculas do ambiente e assim melhorar sua estabilidade em longo prazo e a armazenagem de drogas (CARJA; CHIRIAC; LUPU, 2007). Devido à sua compatibilidade, o uso de HDLs como

matrizes ou carreadores tem sido proposto recentemente para diminuir efeitos colaterais das drogas, modificar sua solubilidade e preparar formas de liberação controlada. A maioria dos anti-inflamatórios não-esteroidais são compostos orgânicos aromáticos com grupos carboxilatos facilmente ionizáveis, tornando-os possíveis de serem acomodados no domínio interlamelar dos compostos tipo hidrotalcita (DEL ARCO et al., 2007).

No ramo da catálise, óxidos mistos derivados de HDLs são usados na catálise de reações orgânicas, na produção de química fina, em perfumes e sabonetes. Podem substituir as bases mais comuns de metais alcalinos, metais alcalino terrosos, sais de amônio, entre outros, devido à facilidade de separação, possibilidade de reutilização e questão ambiental (BASTIANI et al., 2004). O uso de argilas aniônicas também pode ser uma boa alternativa para produção de catalisadores de metais de transição, pertencentes aos grupos 8 a 10 da tabela periódica, assim como suas ligas. A vantagem é que, diferente de outras rotas, os HDLs precursores garantem homogeneidade estrutural e química, conduzindo os catalisadores a maiores seletividades e atividades (DEL ARCO et al., 1998).

Compostos tipo hidrotalcita também têm sido estudados para produção de biodiesel, já que seus óxidos possuem alta atividade catalítica e são bastante resistentes à presença de água e ácidos graxos livres, tornando-os sugestivos para a reação de transesterificação de óleos vegetais (SANTACESARIA et al., 2012). Segundo pesquisadores, os catalisadores sintetizados através de HDLs apresentam estabilidade e grande atividade (MOLAEI DEHKORDI; GHASEMI, 2012). Siano et al.(2005), por exemplo, patentearam a aplicação de hidrotalcitas Mg-Al para produção de biodiesel de soja e observou que os catalisadores apresentam maiores atividades nas razões molares Mg/Al de 3 a 8. Foi reportado na literatura que o óxido misto Ca-Al de HDL apresenta conversões > 90% a razão molar metanol/óleo < 6:1, 65°C e 5h de reação. O catalisador pôde ser reusado mais de 4 vezes e o aumento de escala é viável (SANKARANARAYANAN; ANTONYRAJ; KANNAN, 2012). Dehkordi e Ghasemi (2012) propuseram o uso de catalisadores Ca-Zr para a produção de biodiesel de óleo de cozinha residual.

Resultados indicaram que a atividade catalítica aumenta com a razão Ca/Zr, mas a estabilidade reduz. Um rendimento de 92.1% foi atingido nas condições de 10% catalisador, razão molar metanol/óleo 30:1, 65°C, razão molar Ca/Zr 0.5 e 2h de reação. Além disso, mostrou-se que os catalisadores HDL são estáveis, recicláveis e ativos para transesterificação. Taufiq-yap et al. (2011) investigaram o emprego de óxidos mistos Ca-Mg para produção de biodiesel de óleo não-

comestível. Após 3h, à razão molar metanol/óleo 25:1, 120°C e 3% m/m de catalisador, obtiveram-se rendimentos de 75-90%. Foi constatado que a lixiviação de íons Ca é maior na forma de óxido simples (CaO), o que indica a presença de uma forte interação entre as fases CaO e MgO, capaz de estabilizar o catalisador misto. Lu et al. (2015) testaram o óxido misto Ca-Fe-Al e obtiveram resultados interessantes, obtendo rendimentos maiores que 90%, sendo possível reusar o catalisador por 8 ciclos. Ademais, constataram que o catalisador é insolúvel nas duas fases líquidas finais de reação, o que tornou sua separação muito simples. Castro et al.(2014) investigaram óxidos mistos Ca-Mg-Al com diferentes dosagens de Ca. Segundo os resultados, constatou-se que o rendimento da transesterificação foi dependente da quantidade de íons Ca^{2+} presentes na HDL precursora, sendo o catalisador com 40% m. de Ca o que demonstrou melhor desempenho, obtendo-se uma conversão de 85% em 15 min. Nesse mesmo tempo, a reação com óxido de cálcio atingiu apenas 1% de conversão, indicando que a atividade catalítica do CaO pode ser melhorada pela dispersão em um HDL. O catalisador Ca 40%-Mg-Al foi reusado por 5 ciclos de reação.

3. SOYBEAN BIODIESEL PRODUCTION THROUGH INTERESTERIFICATION REACTION USING SOLID CATALYSTS

ABSTRACT: This study aimed the investigation of a potential heterogeneous catalyst for the interesterification reaction for soybean biodiesel production. The most advantages of this process are the catalyst recuperation and the non-production of glycerol, that are the main problems associated to the conventional transesterification technology. Different types of catalysts used for biodiesel production were tested in this work. Among them, the Ca-Mg-Al mixed oxide with 40% wt. of Ca was the more suitable catalyst for interesterification reaction. Reaction conditions for were investigated according to an experimental design. At 300°C, methyl acetate/oil molar ratio of 60:1 and 2% wt. of catalyst, a global yield of 75.23% was achieved in 2h. In this condition, catalyst could be used after three reaction cycles without a significant activity lost.

Keywords: Fatty acid methyl ester, Methyl Acetate, Triacetin, Hydrotalcite, Glycerol-free

3.1. INTRODUCTION

Most of the biodiesel, also known as fatty acid alkyl esters, is produced worldwide through transesterification reaction, in which fatty feedstocks and excess methanol are used. Industrially, alkaline homogeneous catalysts have been commonly employed, but it presents some drawbacks, as the requirement of using feedstocks with low free fatty acids and water contents and the need of neutralization and purification steps after the reaction, generating a high quantity of wastewater (CAMPANELLI; BANCHERO; MANNA, 2010). Because of this, many studies in the literature have been investigated the use of heterogeneous catalysts for biodiesel production in transesterification reaction, which could eliminate neutralization and washing steps, resulting in a less expensive and more pure product (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009). Another disadvantage of the homogeneous alkaline transesterification is the low purity glycerol as by-product, which must to be removed from biodiesel. Furthermore, due to the glycerol saturation in the market and the impossibility of environment disposal, there is a profit loss of the biodiesel produced by this technology (SAKA; ISAYAMA, 2009).

Currently, a variety of raw materials has been studied for biodiesel production. However, in US and Brazil, the major biodiesel producers, soybean oil is the most used feedstock for industrial biodiesel production (REN 21, 2015). According to the Brazilian National Agency of Petroleum (ANP, 2016), soybean oil accounts more than 70% of country's feedstock. Besides, it has been widely used, soybean oil is pointed out that it is a good raw material for biodiesel production, since the final biofuel has low viscosities and a high cetane number (KEERA; SABAGH; TAMAN, 2011).

Recently, transesterification reaction has been indicated as an alternative to interesterification reaction. It is a reaction between the triglyceride from the feedstock and a short chain methyl ester, as methyl acetate, producing fatty acid methyl esters (FAME) and triacetin that has higher market value compared to glycerol. Besides, it is soluble in biodiesel and also behaves as a biofuel additive since it reduces the engine knocking and exhaust emissions and enhances the biodiesel quality (CASAS et al., 2010; SAKA; ISAYAMA, 2009). Most of reports about transesterification reaction for biodiesel production are based on supercritical and enzymatic methods (CAMPANELLI; BANCHERO; MANNA, 2010; DONÁ et al., 2013; USAI et al., 2010; XU; DU; LIU, 2005). Solid catalyzed transesterification was studied by only a few researches. Wu et al. (2014) used a magnetic solid acid catalyst in the reactive extraction of cottonseeds, while the report of Casas et al. (2011) addresses about transesterification of sunflower oil using potassium methoxide and potassium hydroxide as catalyst.

In this context, the contribution of this work is on the first investigation of the transesterification of food-grade soybean oil with solid catalysts in a batch reactor. Firstly, a catalyst screening was performed in order to assess potential catalysts. The tested catalysts were chosen according to their good performances in previous transesterification studies, including acid and alkaline catalysts such as Y Zeolite, MgO, CaO, Nb₂O₅ and mixed oxides from hydrotalcites-type materials (ARANDA et al., 2009; BRITO; BORGES; OTERO, 2007; CASTRO; GARCIA; ASSAF, 2014; WANG; YANG, 2007). After that, an experimental design was carried out in order to analyze the influence of temperature, methyl acetate and catalyst contents on transesterification reaction. Then, an evaluation of the catalyst reuse was done, in order to verify the catalyst activity decay.

3.2. EXPERIMENTAL

3.2.1. Materials

Commercial refined soybean oil (MW = 848 g/mol), which composition is shown in Table 1, was purchased in local market and used without any previous treatment. Methyl acetate (Reagent Plus® 99%) was purchased from Sigma-Aldrich, so as analytical standards used for GC analyses, calcium and magnesium oxides. Niobium oxide was gently donated by C.B.M.M. (Metallurgy and Mining Brazilian Company).

Table 1 - Soybean oil characterization.

Chemical Composition of Fatty Acids (% wt.)						Water content (% wt.)	Acid content (mg KOH/g)
Palmitic (16:0)	Stearic (18:0)	Oleic (18:1)	Linoleic (18:2)	Linolenic (18:3)	Others		
10.65	3.36	22.49	56.48	6.24	0.78	0.08	0.145

3.2.2. Catalysts preparation and characterization

Zeolite Y synthesis was based on the procedure described by International Zeolite Association (IZA, 2016). In order to produce Na-form zeolite, a solution of sodium silicate was mixed with a sodium aluminate solution for 1 h in a thermostatic bath at 70°C, followed by an aging and crystallization steps in polypropylene flasks at 100°C for 48 h. Na-Y crystals were filtrated with deionized water until neutral pH and then dried in a stove at 110°C for 12 h. After that, an ion exchange step was carried out with an ammonium chloride solution in order to obtain the H-Y Zeolite. The powder was then calcinated at 550°C for 6h, with a 5°C.min⁻¹ rate. Five hydrotalcites-type precursors were made: Mg-Al M⁺²/M³⁺ molar ratio equal to 2 (Mg-Al R2 oxide), 3 (Mg-Al R3 oxide) and 4 (Mg-Al R3 oxide), Ca-Mg-Al M⁺²/M³⁺ molar ratio equal to 3 with 20% (Ca 20%-Mg-Al R3 oxide) and 40 % (Ca 40%-Mg-Al R3 oxide) wt. of Ca. Hydrotalcite syntheses were based on the co-precipitation method of Reyero et al. (2013). Hydrotalcites Mg-Al, Ca 20%-Mg-Al and Ca 40%-Mg-Al were calcinated for 7 h/4°C.min⁻¹ at 600°C, 700°C and 800°C, respectively. In order to eliminate impurities, calcium, magnesium and niobium oxides were calcinated at 1000°C, 600°C and 550°C for 7 h, respectively.

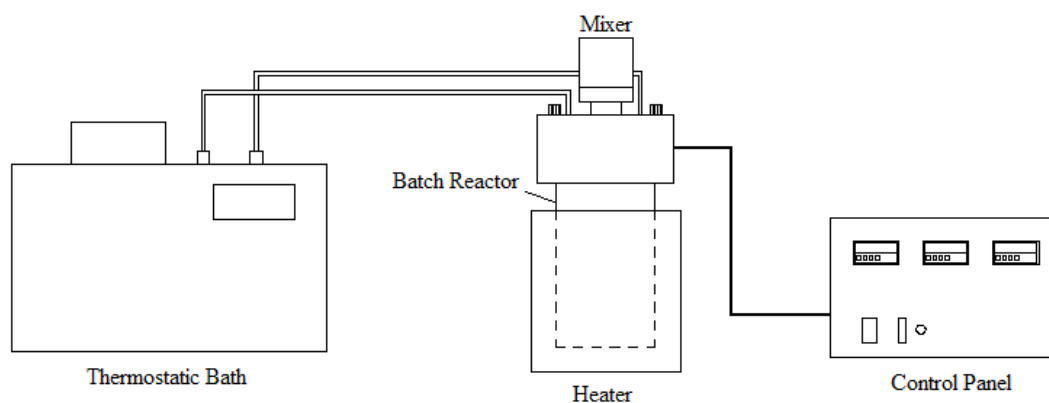
X-ray diffraction (XRD) analyses were carried out with a Rigaku Miniflex 300 diffractometer using Cu K α radiation ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$) with energy source of 30 kV and 10 mA.

Specific surface area and pore volume of the catalysts (BET method) were determined by N_2 adsorption at boiling point (77 K) with a Micrometrics model ASAP 2020 instrument. Catalysts composition was confirmed with X-Ray Fluorescence (Bruker Tiger S8).

3.2.3. Experimental procedure

Reactions were performed in a 500 mL batch reactor (PARR, model 4575) with temperature, stirring and pressure control. The experimental apparatus is shown in Figure 1.

Figure 1 - Experimental apparatus of reaction unit.



To perform the catalyst screening, the reactor was previously filled up with methyl acetate/oil molar ratio of 32:1 and 4.7% wt. of catalyst. Then, it was closed and heated up to 250°C at 300 rpm. At the time the temperature was set, stirring was raised up to 600 rpm and the reaction time started. In order to reach the equilibrium, reactions were performed for 20 h. Afterwards, heater was turned off and the reactor cooled down at room temperature. The product sample was filtered on filter paper, and centrifuged and filtered again with a 0.45 μm syringe filter. In order to remove the excess methyl acetate, the sample was evaporated in a rotary evaporator (Bunch, model RII) at 80° C and 75 mmHg for 10 minutes. A catalyst-free reaction was also carried out in the same conditions. The best catalyst was selected according its FAME and triacetin yield.

In order to verify the influence of temperature, methyl acetate to oil molar ratio and catalyst content, a central composite experimental design was used with a reaction time of two hours. Experimental procedure was the same just described above, but only following the variables values according to the experimental design. Analysis of variance and contribution factor estimation was

done in order to determine the significance of the individual parameters affecting the biodiesel production. Contribution factor was estimated according to equation 1:

$$\text{Contribution Factor (\%)} = \frac{SS_f}{SS_T} \times 100 \quad (1)$$

where SS_f is the sum of the square of individual parameter and SS_T is the total sum of squares of all parameters.

Finally, the condition that occurred best yields was chosen for catalyst reutilization test. This test was carried out using the same catalyst without any treatment. So, after first reaction with fresh catalyst, the liquid product was removed from reactor and then fresh soybean oil and methyl acetate were added to start a new reaction. This process was repeated for three more times (resulting in five reactions with same catalyst). Lastly, an transesterification reaction without catalyst was also done. The reusing test enabled to verify the catalyst activity along each reaction.

3.2.4. Analysis of reaction products

FAME and triacetin contents were quantified in duplicate through gas chromatography. About 100 mg of the sample was diluted in n-heptane in a 10 mL volumetric flask. One milliliter of this solution was transferred to another flask and mixed with 500 μ L of internal standard (10000 ppm of methyl heptadecanoate in pyridine). Then, 1 μ L of the resulting solution was injected into a GC (Shimadzu GCMS-QP2010), equipped with FID detector and a ZB-5HT (15 m x 0.32 mm x 0.10 μ m) column. The column-heating program was set to initiate at 100°C for 2 min, then the temperature was raised to 160°C at a 15°C/min rate, raised to 180°C at 5°C/min and, finally, raised again to 250°C at 15°C/min rate, keeping it for 2 min. Helium was used for carrier gas with a flow rate of 1.35 mL/min at a split ratio of 1:30. The injector and detector temperatures were maintained at 250°C and 300°C, respectively. Reaction yields were calculated in % wt. and based on stoichiometric proportions of the reagents:

$$\text{Global Yield} = 100\% \left(\frac{m_{FAME} + m_{triacetin}}{m_{oil}} \right) \quad (2)$$

where m_{FAME} and $m_{triacetin}$ are the masses of FAME and triacetin respectively in the product and m_{oil} is the initial oil mass.

According to equation (2), the biodiesel highest yield is about 100% and the maximum yield of triacetin is around 25%, resulting in a maximum global yield of 125% (SAKA; ISAYAMA, 2009). Yields results were statistically analyzed through the Tuckey test ($p = 0.05$) though Statistica software (StatSoftInc).

3.3. RESULTS AND DISCUSSION

3.3.1. Catalysts characterization

Catalysts' XRD patterns are shown in Figure 2. All results are consistent to the literature (CASTRO; GARCIA; ASSAF, 2014; MUTREJA; SINGH; ALI, 2011; QAMAR et al., 2016; SUZUKI; KIMURA; YAMAUCHI, 2010). In Figure 2(a), it can be seen the main peaks of the niobium oxide at $2\theta = 22.58^\circ, 28.38^\circ, 35.55^\circ, 46.10^\circ, 50.66^\circ, 55.14^\circ, 58.89^\circ, 63.89^\circ$. XRD patterns of MgO presents peaks at $36.71^\circ, 42.70^\circ, 62.00^\circ, 74.35^\circ, 78.41^\circ$ (Figure 2(b)). It can be seen in Figure 2(c) that the calcium impregnation on the hydrotalcite was satisfactory due to the presence of CaO peaks ($2\theta = 32.05^\circ, 37.22^\circ, 53.72^\circ, 64.00^\circ, 67.21^\circ$) along with the mixed oxides peaks ($2\theta = 43.34^\circ$ and 62.87°). Finally, the zeolite Y was well synthesized since the XRD patterns show the main peaks at $2\theta = 6.06^\circ, 9.96^\circ, 11.72^\circ, 15.48^\circ, 18.51^\circ, 20.14^\circ, 23.45^\circ, 26.76^\circ$ and 31.16° (Figure 2(d)).

Structural properties of the catalysts are presented in Table 2. The results are similar to those found in literature (ALMERINDO et al., 2011; CHEN et al., 2016; QAMAR et al., 2016; REYERO et al., 2013; SUZUKI; KIMURA; YAMAUCHI, 2010). As expected, the zeolite presented the highest specific surface area attributable to its porous structure. Calcium oxide exhibited the lowest properties values because of its high calcination temperature, necessary to form the CaO (SIRISOMBOONCHAI et al., 2015). Regarding the mixed oxides, it can be verified that aluminum content tend to increase the superficial area since it is related to the M^{2+}/M^{3+} ratio (CANTRELL et al., 2005).

Figure 2 - XRD patterns of: (a) Nb₂O₅; (b) MgO; (c) Mg-Al R2 Oxide (1), Mg-Al R3 Oxide (2), Mg-Al R4 Oxide (3), Ca 40%-Mg-Al R3 Oxide (4), Ca 20%-Mg-Al R3 Oxide (5), CaO (6); (d) zeolite Y catalysts. The symbol (□) represents hydrotalcite-type peaks and the (○) symbol represents the calcium oxide peaks.

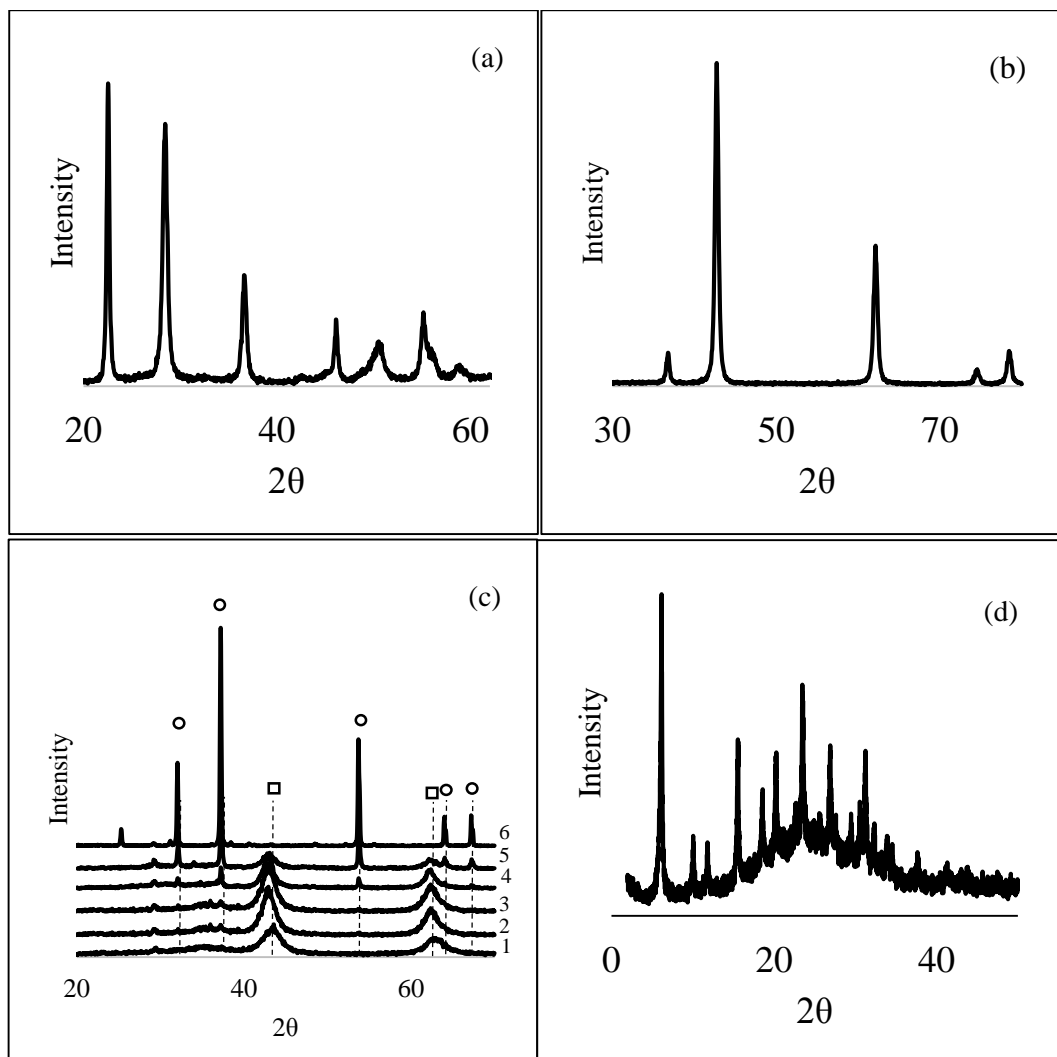


Table 2 - Surface area and pore volume of the catalysts.

Catalyst	Surface Area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)
CaO	1.234	0.002
MgO	48.441	0.287
Nb ₂ O ₅	30.475	0.104
Y Zeolite	359.244	0.190
Mg-Al R2 Oxide	213.555	0.656
Mg-Al R3 Oxide	168.332	0.479
MgAl R4 Oxide	146.553	0.505
Ca 20%-Mg-Al R3 Oxide	70.505	0.320
Ca 40%-Mg-Al R3 Oxide	59.474	0.282

3.3.2. Catalyst screening

Ten batch reactions were carried out for catalyst screening. FAME, triacetin and global yields are shown at Table 3. In a general way, Tukey test indicated main differences among catalyst free experiment and interesterification reactions carried out by acid and alkaline catalysts. The results are averages of duplicate analyses. In fact, it can be easily noted that a higher yield was obtained for all catalyzed reactions. The presence of catalyst raised the global yield from 13.19% to >80% in most of cases, pointing out that all investigated catalysts presented some catalytic activity for interesterification reaction with methyl acetate.

Table 3 - Catalyst screening for reaction time of 20h.

Catalyst	FAME Yield (%)	Triacetin Yield (%)	Global Yield (%)
-	13.19 ^a ± (4.55)	2.05 ^a ± (0.33)	15.25 ^a ± (4.27)
Mg-Al R2 Oxide	82.43 ^{d,e} ± (5.25)	3.15 ^g ± (0.33)	85.59 ^{d,e,f} ± (5.02)
Mg-Al R3 Oxide	88.86 ^e ± (4.76)	0.03 ^f ± (0.33)	88.90 ^{e,f,g} ± (4.50)
Mg-Al R4 Oxide	89.74 ^{c,e} ± (4.87)	0.00 ^f ± (0.33)	89.74 ^{c,f,g} ± (4.61)
Ca 20%-Mg-Al R3 Oxide	78.36 ^d ± (4.77)	4.09 ^d ± (0.33)	82.45 ^d ± (4.53)
Ca 40%-Mg-Al R3 Oxide	87.16 ^e ± (4.89)	4.66 ^e ± (0.33)	91.83 ^{c,e} ± (4.66)
CaO	96.32 ^c ± (4.81)	0.23 ^c ± (0.33)	96.55 ^c ± (4.55)
MgO	96.16 ^c ± (4.99)	0.00 ^f ± (0.33)	96.16 ^c ± (4.73)
Nb ₂ O ₅	50.02 ^b ± (4.57)	2.58 ^b ± (0.33)	52.59 ^b ± (4.30)
Y Zeolite	56.06 ^b ± (4.66)	2.62 ^b ± (0.34)	58.68 ^b ± (4.41)

Note: The letters ^{a,b,c,d,e,f,g} are viewed in columns. Diverse letters represent significant difference by the Tukey Test ($p < 0.05$).

Regarding to results of acid catalysts, it should be emphasized that niobium oxide and zeolite presented the lowest FAME yields compared to alkaline catalysts, showing that alkaline catalyst presented higher catalytic activity than acid ones. Statistical Tukey test also confirmed this difference. This result is corroborated with previous reports available in the literature referring to the use of acid and alkaline catalysis in the transesterification reaction (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009).

Among the results of FAME yields obtained with Mg-Al R4, CaO and MgO catalysts showed to be the most active, but triacetin yields were very low. This could be due to parallel reaction of triacetin decomposition enhanced in the presence of some catalysts. This fact requires further investigation since a huge number of compounds can be created from triacetin pyrolysis (LAINO et al., 2012). A comparison between Mg-Al mixed oxides allows observing that an increase in Mg content lead to an increasing in FAME yield, which was also reported by Cantrell et al.(2005) in transesterification reaction, and a decreasing in triacetin yield. In relation to the Ca-Mg-Al mixed

oxides results, it can be seen that FAME yield increased with Ca content. This could be explained by the alkalinity improvement through CaO impregnation on the structure and the amount of base sites/base site strength (CASTRO; GARCIA; ASSAF, 2014). Particularly, Ca 40%-Mg-Al R3 oxide presented a highest triacetin yield and global yield statistically equal to yields reached with CaO, MgO and Mg-Al R4 Oxide catalysts, according to the Tuckey test. This fact allows concluding that Ca 40%-Mg-Al R3 oxide catalyst, at the screening reaction conditions, seemed to be the most suitable for soybean biodiesel production with methyl acetate.

3.3.3. Experimental design

An experimental design of 17 reactions with Ca 40%-Mg-Al R3 was carried out. The results are shown at Table 4. Experiments at temperatures below 200°C did not seem to happen no matter the content of methyl acetate and catalyst. At 225°C, FAME and triacetin yields are more dependent of the excess of reagent and catalyst. Experiment 11 showed that low excess of methyl acetate does not shift equilibrium properly. On the contrary, the methyl acetate/oil of 73.64:1 at experiment 12 caused a yield >70%. Experiment 14 indicated that, at medium methyl acetate concentrations, catalyst content tends to increase the FAME yield. At higher temperatures, apparently triacetin decomposes if the catalyst concentration is high. At last, temperatures higher than 350°C causes thermal decomposing of both FAME and triacetin. The experiment 7 showed best results due to its yields. Analysis of variance of the experimental results was performed and is shown in Table 5 with Fischer's statistical test (F-value) and p-value from Statistica. The results showed that, in the range investigated in this work, only temperature was significant with a corresponding F-value of 15.69 and p-value 0.005449, which means that there is a 0.5449% chance that this F-value can occur due to noise which makes this parameter significant. According to equation (1), the influence of temperature in biodiesel production was confirmed by estimating the contribution factor equal to 53.88%, followed by 6.65% of the contribution factor of methyl acetate to oil molar ratio.

Table 4 - Experimental Design results.

Experiment	T (°C)	Methyl Acetate to Oil Molar Ratio	Catalyst Content (% wt.)	FAME Yield (%)	Triacetin Yield (%)	Global Yield (%)
1	150(-1)	20(-1)	2(-1)	0.07	0.00	0.07
2	150(-1)	20(-1)	7(+1)	0.20	0.00	0.20
3	150(-1)	60(+1)	2(-1)	0.08	0.00	0.08
4	150(-1)	60(+1)	7(+1)	0.22	0.00	0.22
5	300(+1)	20(-1)	2(-1)	54.93	3.62	58.55
6	300(+1)	20(-1)	7(+1)	63.06	0.25	63.31
7	300(+1)	60 (+1)	2(-1)	70.08	5.15	75.23
8	300(+1)	60(+1)	7(+1)	65.85	0.00	65.85
9	99(-1.68)	40(0)	5(0)	0.26	0.04	0.30
10	351(+1.68)	40(0)	5(0)	32.43	0.00	32.43
11	225(0)	6.36(-1.68)	5(0)	18.59	0.11	18.70
12	225(0)	73.64(+1.68)	5(0)	72.15	1.84	73.99
13	225(0)	40(0)	0.8(-1.68)	14.28	0.35	14.63
14	225(0)	40(0)	9.20(+1.68)	68.70	0.63	69.33
15	225(0)	40(0)	5(0)	46.64	0.86	47.50
16	225(0)	40(0)	5(0)	41.20	1.03	42.23
17	225(0)	40(0)	5(0)	40.13	0.97	41.10

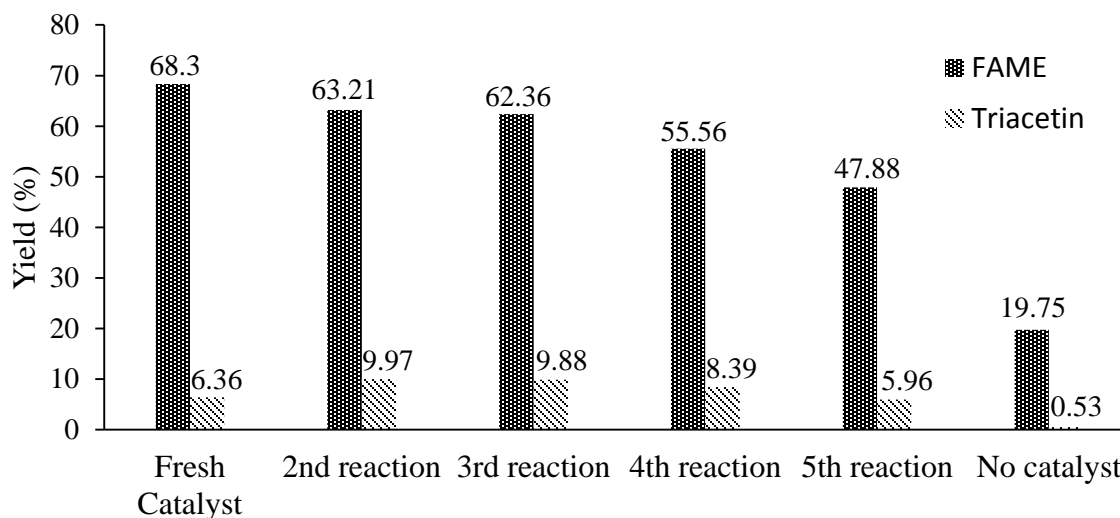
Table 5 - Analysis of process parameters variance.

Source	Sum of Squares	df	Mean square	F-value	p-value
Temperature	6925.13	1	6925.133	20.708	0.000544
Methyl acetate to oil molar ratio	854.91	1	854.906	2.556	0.133856
Catalyst content	725.64	1	725.640	2.1699	0.164531
Error	4347.35	13	334.411		
Total Sum of Squares	12853.02	16			

3.3.4. Catalyst reusing evaluation

In order to evaluate the catalyst activity, four reactions were carried out in sequence with the same catalyst used in the first reaction. The conditions were the same as the experiment 7 of the experimental design due to the highest global yield achieved. The results are shown in Figure 3:

Figure 3 - Reusability of the Ca 40%-Mg-Al R3 mixed oxide catalyst.



The reaction with fresh catalyst presented similar results to experiment 7 in Table 4. It can be seen a slight FAME decay at second and third reactions. These results are similar to other reports using hydrotalcite-type catalysts for biodiesel production (LIU et al., 2007; SILVA et al., 2010). The loss of activity observed after the first reaction cycle may be associated with deactivation of strong basic sites, while sites of medium and low basicity remained stable and were responsible for the residual activity in the subsequent reaction cycles. On the other hand, there is a compensation since triacetin yield raised. The loss of initial activity may cause a less degradation of triacetin, increasing its yield. After the third cycle, both FAME and triacetin yields reduced a little more, indicating that the same catalyst can be used at least for three times.

3.4. CONCLUSIONS

This study aimed to evaluate acid and alkaline catalysts to be employed on transesterification reactions for soybean biodiesel production. Catalysts were characterized through XRD and BET analyses. A significant yield raise occurred in relation to catalyst-free reactions, pointing out that

all investigated catalysts were active in transesterification reaction. Nevertheless, the results indicated that acid catalysts were less active than alkaline ones. Some catalysts presented high FAME yields but with no triacetin production. According to the Tukey Test, the Ca 40%-Mg-Al R3 mixed oxide could be selected as best catalyst for the transesterification reaction in the conditions investigated in present work. An experimental design was proposed in order to evaluate the influence of some variables. The best conditions for reaction was 300°C, Methyl Acetate/Oil molar ratio of 60:1 and 2% wt. of catalyst. Finally, the catalyst activity was analyzed. The results showed that the catalyst can be used at least for three reaction cycles without significant activity loss.

3.5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank CAPES for the scholarships and FAPERGS for the financial assistance.

3.6. REFERENCES

ALMERINDO, G. I. et al. Magnesium oxide prepared via metal – chitosan complexation method : Application as catalyst for transesterification of soybean oil and catalyst deactivation studies. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 19, p. 8057–8063, 2011.

ANP. **Boletim Mensal do Biodiesel**. Available at: <<http://www.anp.gov.br/?pg=81532&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1469115160124>>(accessed on 21 July 2016).

ARANDA, D. A. G. et al. The use of acids , niobium oxide , and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 22, n. November 2008, p. 709–716, 2009.

BRITO, A.; BORGES, M. E.; OTERO, N. Zeolite Y as a Heterogeneous Catalyst in Biodiesel Fuel Production from Used Vegetable Oil. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 6, p. 3280–3283, 2007.

CAMPANELLI, P.; BANCHERO, M.; MANNA, L. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3675–3682, 2010.

CANTRELL, D. G. et al. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 287, n. 2, p. 183–190, 2005.

CASAS, A. et al. Effects of Triacetin on Biodiesel Quality. **Energy Fuels**, n. 6, p. 4481–4489, 2010.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á. New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1702–1709, 2011.

CASTRO, C. S.; GARCIA, L. C. F.; ASSAF, J. M. The enhanced activity of Ca/MgAl mixed oxide for transesterification. **Fuel Processing Technology**, v. 125, n. 3, p. 73–78, 2014.

CHEN, G. et al. Remarkably enhancing the biodiesel yield from palm oil upon abalone shell-derived CaO catalysts treated by ethanol. **Fuel Processing Technology**, v. 143, p. 110–117, 2016.

DONÁ, G. et al. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 605–610, 2013.

IZA. **Synthesis Commission**. Available at: <<http://www.iza-online.org/synthesis/default.htm>>(accessed on: 24 April 2016).

KEERA, S. T.; SABAGH, S. M. EL; TAMAN, A. R. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. **Fuel**, v. 90, n. 1, p. 42–47, 2011.

LAINO, T. et al. Mechanisms of propylene glycol and triacetin pyrolysis. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 18, p. 4602–4609, 2012.

LIU, Y. et al. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg-Al hydrotalcite derived catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 331, n. 1, p. 138–148, 2007.

MUTREJA, V.; SINGH, S.; ALI, A. Biodiesel from mutton fat using KOH impregnated MgO as heterogeneous catalysts. **Renewable Energy**, v. 36, n. 8, p. 2253–2258, 2011.

QAMAR, M. et al. Synthesis of mesoporous zeolite Y nanocrystals in octahedral motifs mediated by amphiphilic organosilane surfactant. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 282–289,

2016.

REN 21. **Global Status Report 2015**. Available at: <<http://www.ren21.net/renewables-2015-global-status-report-full-report/>> (accessed on 24 April 2016).

REYERO, I. et al. Structured catalysts based on Mg-Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel. **Catalysis Today**, v. 216, p. 211–219, 2013.

SAKA, S.; ISAYAMA, Y. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. **Fuel**, v. 88, n. 7, p. 1307–1313, 2009.

SILVA, C. C. C. M. et al. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 2, p. 205–210, 2010.

SIRISOMBOONCHAI, S. et al. Biodiesel production from waste cooking oil using calcined scallop shell as catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 95, p. 242–247, 2015.

SUZUKI, N.; KIMURA, T.; YAMAUCHI, Y. General synthesis of fibrous mesoporous metal oxides in polycarbonate membrane. **Journal of Materials Chemistry**, p. 5294–5300, 2010.

USAI, E. M. et al. Simultaneous enzymatic synthesis of FAME and triacetyl glycerol from triglycerides and methyl acetate. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 20, p. 7707–7712, 2010.

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

WU, H. et al. In situ reactive extraction of cottonseeds with methyl acetate for biodiesel production using magnetic solid acid catalysts. **Bioresource Technology**, v. 174, p. 182–189, 2014.

XU, Y.; DU, W.; LIU, D. Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 32, p. 241–245, 2005.

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 6, p. 770–777, 2009.

4. PRODUCTION OF FATTY ACID METHYL ESTERS FROM SOYBEAN OIL THROUGH Ca-Mg-Al MIXED OXIDE CATALYZED INTERESTERIFICATION

ABSTRACT: Nowadays, transesterification is the principal biodiesel production technique. However, it presents some drawbacks like low quality glycerol production and necessity of biodiesel purification steps. Recently, several studies concerning interesterification reaction has been carried out. This reaction produces triacetin, a compound classified by literature as an additive for biofuels and soluble in biodiesel. In this work, a Ca-Mg-Al mixed oxide from a hydrotalcite-like compound was used as solid catalyst in interesterification of soybean oil. In order to study the reaction, effects of temperature and catalyst content and methyl acetate to oil molar ratio on product yields were investigated. Finally, a catalyst reusing test was carried out. At 325°C, 40:1 methyl acetate/oil molar ratio and 5% wt. of catalyst/oil, a global yield of 68.55% was reached in 1.33h. The reaction can be performed for at least three times with the same initial catalyst without a significant activity decay.

Keywords: Methyl acetate, Mixed Oxides, Biodiesel, Triacetin, Solid catalyst

4.1. INTRODUCTION

Fossil fuels, although being the main sources of energy and chemicals, are increasingly scarce (CALERO et al., 2015). The depletion of natural reserves, allied to an increasing energy demand and environmental concern are reasons to stimulate the use of clean energies for electricity generation, like wind, photovoltaic and hydro energies, which allow gradual replacing of natural gas, coal and fossil fuels (CHEN; LIU, 2011). However, there is no direct application to the transport segment from these energies, since electrical engines or fuel cells cannot compete with Otto or Diesel engines yet for this purpose (PEARLSON; WOLLERSHEIM; HILEMAN, 2013).

Biodiesel, a mixture of fatty acid methyl esters, has been studied a lot because of its capacity of being mixture at any proportion to diesel fuel or even be used integrally in a Diesel engine without major modifications (AGARWAL, 2007). This biofuel presents great advantages over petrodiesel like higher biodegradability and lubricity and lesser particulate, CO and residual HC emissions, sulphur and aromatics free and is safer to handle, transport and store it (BALAT;

BALAT, 2009; CALERO et al., 2015; PASQUALINO; MONTANÉ; SALVADÓ, 2006). Nowadays, most of biodiesel is produced worldwide via transesterification technique using refined oils and an alkaline catalyst due to its relative high reaction speed and product conversions (CAMPANELLI; BANCHERO; MANNA, 2010; DEMIRBAS, 2009). This method reduces vegetable oil viscosity to values near to diesel's, that is between 4 and 5 mm²/s. However, it brings about some huge problems like the necessity of product washing and neutralization, which generates great amount of effluents. The solution for this problem can be reached employing solid catalysts, which can be easily recovered the end of reaction and used for more times without any treatment. Besides, these catalysts – also known as heterogeneous catalysts – are not corrosive. There is a variety of catalyst applied for biodiesel production like alkaline earth carbonates or oxides, supported materials, zeolites, etc.(CHOUHAN; SARMA, 2011; VIOLA et al., 2012).

Layered Double Hydroxides (LDHs) are a class of layered inorganic compounds with alkaline aspects and high capacity of anion intercalation. LDHs are also known as hydrotalcite-like compounds, due to its structural similarity of the mineral with formula Mg₆Al₂(OH)₁₆.CO₃.4H₂O. The structure of a hydrotalcite results from the substitution of Mg²⁺ divalent cations from the Mg(OH)₂brucite-like layer to Al³⁺ trivalent cations. As consequence, a hydroxide positive charged layer is formed. This charge excess is balanced by carbonate ions and water hydration molecules, which lay in the interlayer region (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

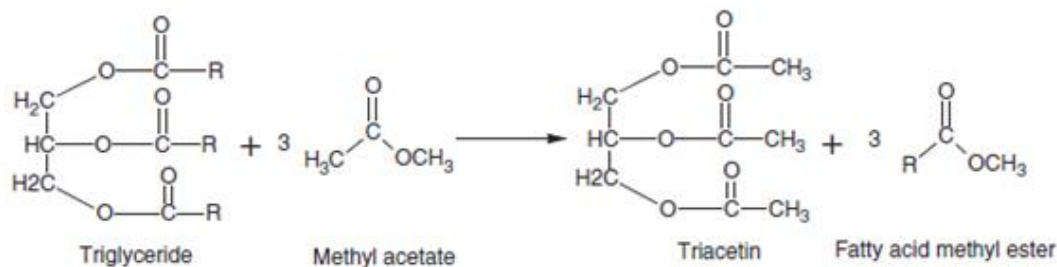
Hydrotalcite-like compounds exhibit many important functions in catalytic processes due to its versatility, being applicable in reforming, hydrogenation, adsorption and ion exchanging process. Such great applicability is possible due to constant ion exchanging, adsorption ability, great specific area, stability and homogeneity of the generated products (HELWANI et al., 2009). The thermal treatment is very important to define catalysts activity (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014). Calcination process causes dehydration, dehydroxylation and loss of interlayer anion, resulting in a mixture of oxides with great specific surface area and alkaline properties (NEWMAN; JONES, 1998). LDHs also have water and free fatty acids resistance ((SANTACESARIA et al., 2012). Due to that, they have been investigated for biodiesel production, attaining conversions higher than 90% (DI SERIO et al., 2006; GEORGOGIANNI et al., 2009; SILVA et al., 2010). Castro et al.(2014) studied the transesterification reaction using a Ca-Mg-Al mixed oxide from a hydrotalcite-like precursor. The main advantage was its high basicity due to calcium oxide dispersed over the structure. The catalyst activity apparently was dependent of the

Ca amount in the LDH. These authors pointed out that 40% wt. of Ca was the best proportion. Besides reaching a conversion of 85% in 15 min, the catalyst could be reused for five cycles without any previous treatment and no significant activity loss.

Conventional transesterification, besides washing and neutralization steps after reaction, presents another serious problem: the low quality of the glycerol by-product. It causes considerable loss of process performance, since current market is essentially saturated of glycerol, due to global biodiesel production (LEONETI; LEONETI-ARAGÃO; DE OLIVEIRA, 2012; RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED, 2010). Moreover, the biodiesel medium retains a small amount of dissolved glycerol and if not separated, glycerol may result in serious problem in the Diesel engine. Further, at high temperatures, acrolein can be produced. When polymerized, this compound creates carbon deposits in injectors, pistons and valves, reducing the vehicle lifetime (KATRYNIOK et al., 2010).

Biodiesel can be produced without glycerol formation through transesterification reaction – an alternative to transesterification. It is defined as a reaction between two esters. In this case, it occurs between triglyceride and a short chain methyl ester, like methyl acetate. In the end, FAME and a compound named triacetin are produced (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2011). According to literature, triacetin has advantages over glycerol. Besides its higher market value, triacetin does not need to be separated from biodiesel since it can be considered to biodiesel, because it causes stability, oxidation and cold flow properties improvements. Nevertheless, it is soluble in biodiesel in proportions up to 10% wt. and the resulting biofuel matches the standards of ASTM D6451 e EN 14214. Finally, triacetin also reduces engine knockings and emissions, enhancing the vehicle performance (CASAS et al., 2010; SAKA; ISAYAMA, 2009). Transesterification global reaction is shown in Figure 1.

Figure 1 - Biodiesel production via transesterification reaction.



MADDIKERI; PANDIT; GOGATE(2013)

The objective of this work is to study the transesterification reaction with the utilization of a Ca 40%-Mg-Al mixed oxide catalyst from LDH. Through previous studies, it was noted that this catalyst presents good performance for biodiesel and triacetin production, besides the reusing capacity for more reaction cycles. With sequential experiments, best conditions of temperature, methyl acetate to oil molar ratio and catalyst concentration were determined in order to achieve, in a minimal reaction time, a satisfying yield. From the author's knowledge, there are very few works in literature about transesterification with heterogeneous catalysts. However, these papers have some drawbacks like glycerol production or high reaction time and catalyst costs (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2013; WU et al., 2014)

4.2. EXPERIMENTAL

4.2.1. Materials

Commercial soybean oil used in this work was acquired at some local store. The methyl acetate and all analytical standards were purchased from Sigma-Aldrich. The hydrotalcite Ca 40% wt./MgAl with M²⁺/M³⁺ molar ratio equal 3 was synthesized based on the co-precipitation method of Rejero et al.(2013). A solution of aluminum, magnesium and calcium nitrates was slowly added to a solution of KOH and K₂CO₃ at room temperature. The resulting solution was aged at 60°C for 20h in a closed propylene flask. After that, the solution was filtered and washed with hot deionized water until neutral pH. The cake was then dried at 110°C in an oven overnight. Finally, the hydrotalcite was powdered to 0.3 mm. In order to eliminate impurities and produce the Ca-Mg-Al mixed oxide catalyst, the powder was calcined at 800°C for 7h. To confirming the catalysts, a X-ray diffraction analyses were carried out with a Rigaku Miniflex 300 diffractometer using Cu K α

radiation ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$) with energy source of 30 kV and 10 mA. Specific surface area and pore volume of the catalysts (BET method) were estimated by N_2 adsorption at boiling point (77 K) with a Micrometrics model ASAP 2020 instrument.

4.2.2. Experimental procedure

In this work, a batch PARR reactor (model 4575) with temperature and mixing control and pressure monitoring was used. In order to cool down the reactor valves and gaskets, a thermostatic bath was utilized. Firstly, the reactor was filled with predefined methyl acetate and soybean oil molar ratio and catalyst concentration. It was closed and heated up to desired temperature at 600 rpm. Samples were taken at 40, 60, 70, 80, 100, 120, 150 and 180 minutes of each reaction. It is worthwhile to state that initial time was the time of closing the reactor and not the time when the desired temperature set point was reached. Reactions were carried out at 250°C, 300°C, 325°C and 350°C; oil to methyl acetate molar ratio of 1:20, 1:40 and 1:60 and catalyst loading amount of 2%, 5% and 10% wt. based on oil weight.

Finally, at best reaction conditions, a catalyst reutilization test was performed. This test was carried out using the same catalyst without any treatment. After first reaction with fresh catalyst, the reactor rested for five minutes for catalyst settling at bottom. The liquid product was pipetted out from reactor, centrifuged and evaporated at vacuum for analysis. Then, fresh oil and methyl acetate were added into the reaction along with the catalyst separated from centrifugation to start a new reaction. This process was repeated for three more times, resulting in five reaction cycles. Lastly, a reaction without catalyst was carried out.

4.2.3. FAME and triacetin quantification

The biodiesel and triacetin were quantified through gas chromatography. About 100 mg of the sample was diluted in n-heptane in a volumetric flask. One milliliter of this solution was transferred to another flask and mixed with 500 μL of internal standard (10000 ppm of methyl heptadecanoate in pyridine). Then, 1 μL of the resulting solution was injected into a GC (Shimadzu GCMS-QP2010), equipped with FID detector and a ZB-5HT (15 m x 0,32 mm x 0,10 μm) column. The column-heating program was set to initiate at 100°C for 2 min, then the temperature was raised to 160°C at a 15°C/min rate, raised to 180°C at 5°C/min and, finally, raised again to 250°C at 15°C/min rate, keeping it for 2,33 min. Helium was used for carrier gas with a flow of 1,35 mL/min

at a split ratio of 1:30. The injector and detector temperatures were maintained at 250°C and 300°C, respectively. The reaction yields were calculated in % wt. and based on stoichiometric proportions of the reagents:

$$Global\ Yield = 100\% \left(\frac{m_{FAME} + m_{triacetin}}{m_{oil}} \right) \quad (1)$$

Then, the biodiesel highest yield is about 100% and the maximum yield of triacetin is around 25%, resulting in a maximum global yield of 125% (SAKA; ISAYAMA, 2009). The error of analysis was previously measured as 1.65% and 0.16% for Y_{FAME} and $Y_{TRIACETIN}$, respectively.

4.3. RESULTS

4.3.1. Catalysts characterization

XRD patterns of LDH can be seen in Figure 2, which corroborates its structure. As presented, there are peaks of calcium carbonate along the structure of the hydrotalcite, showing that Ca impregnation was satisfying. With its structure confirmation, the powder was then calcinated at 800°C for 7h. In Figure 3, XRD patterns of the mixed oxide are shown. It can be seen the peaks of both Mg-Al and Ca oxides, similarly to the literature (CASTRO; GARCIA; ASSAF, 2014). According to BET analysis, the mixed oxide presented surface area of 59.474 m²/g and pore volume of 0.282 cm³/g. These values are lower than typical mixed oxide from hydrotalcites that have surface area higher than 150 m²/g (FRAILE et al., 2009). On the other hand, according to Taufiq-Yap et al. (2011), the high calcination temperature of 800°C leads to a sintering of fine crystals, promoting cluster agglomeration and a reduction of surface area in mixed oxides. Moreover, it is known that Ca²⁺ content also decreases the surface area apparently.

Figure 2 - Layered Double Hydroxide XRD. The symbols (Δ) and (\square) represent hydrotalcite and CaCO_3 peaks, respectively.

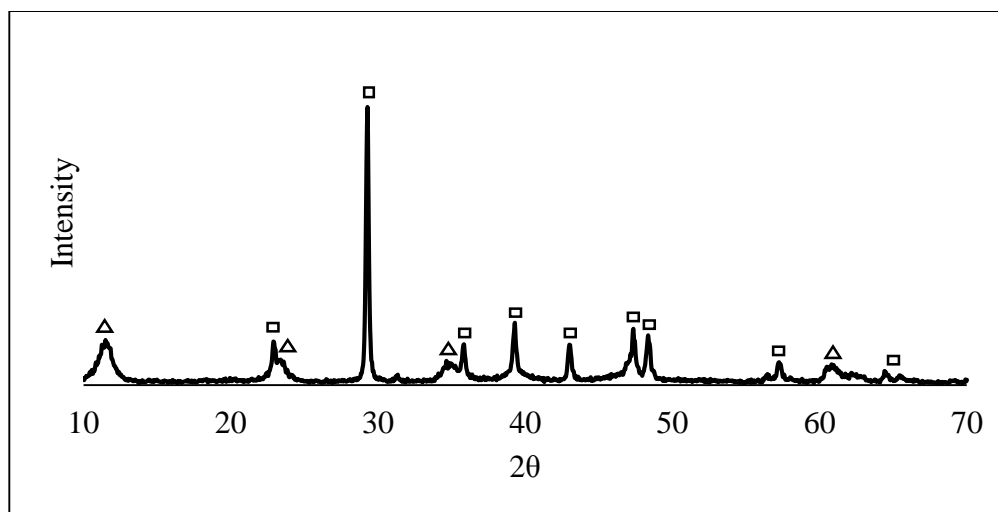
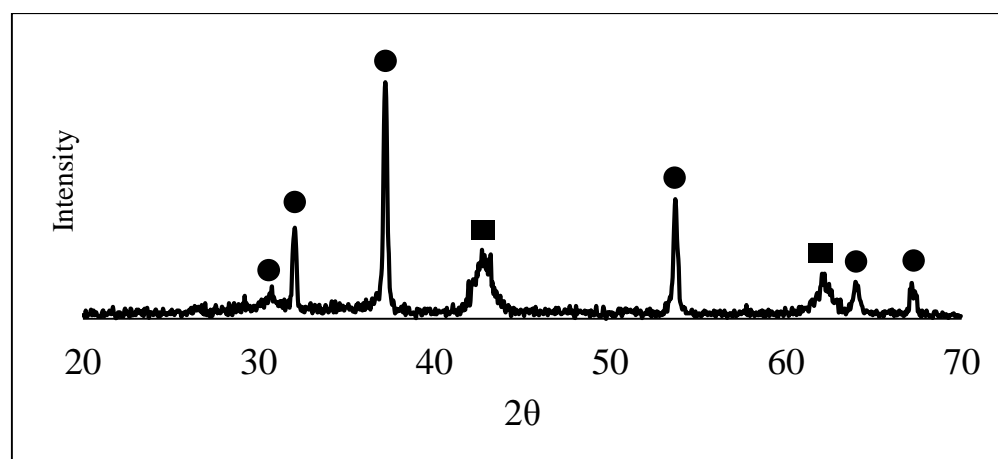


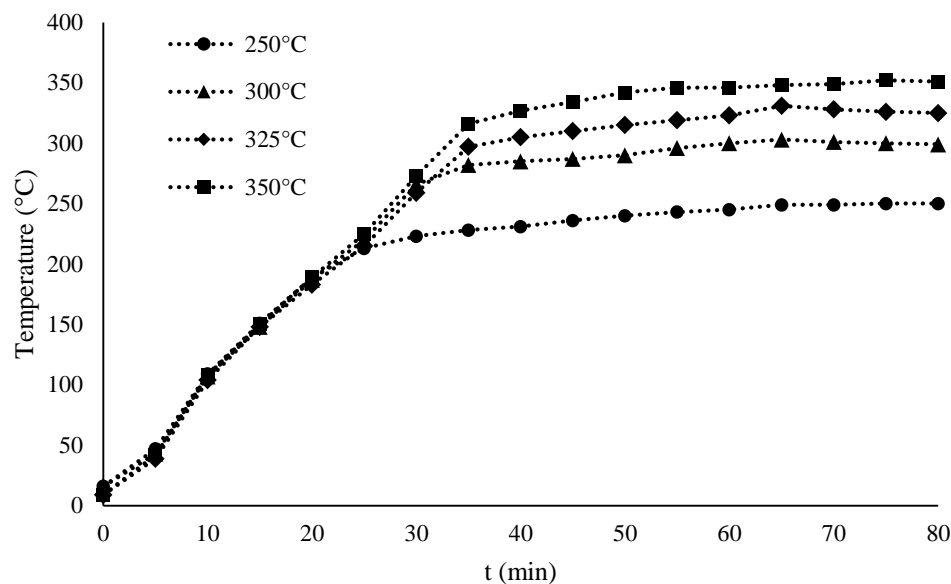
Figure 3 - XRD of Ca 40%-Mg-Al Mixed Oxide. The symbols (\blacksquare) and (\bullet) represent Mg/Al and Calcium Oxides, respectively.



4.3.2. Temperature Profile

For all reactions, the time $t = 0$ was defined when the reactor was closed and both heater and mixer were turned on. This means that the reaction temperature was not constant for the whole time, but exhibited an increasing temperature profile, until it reaches the set temperature. The temperature profiles for 250, 300, 325 and 300°C are shown in Figure 4:

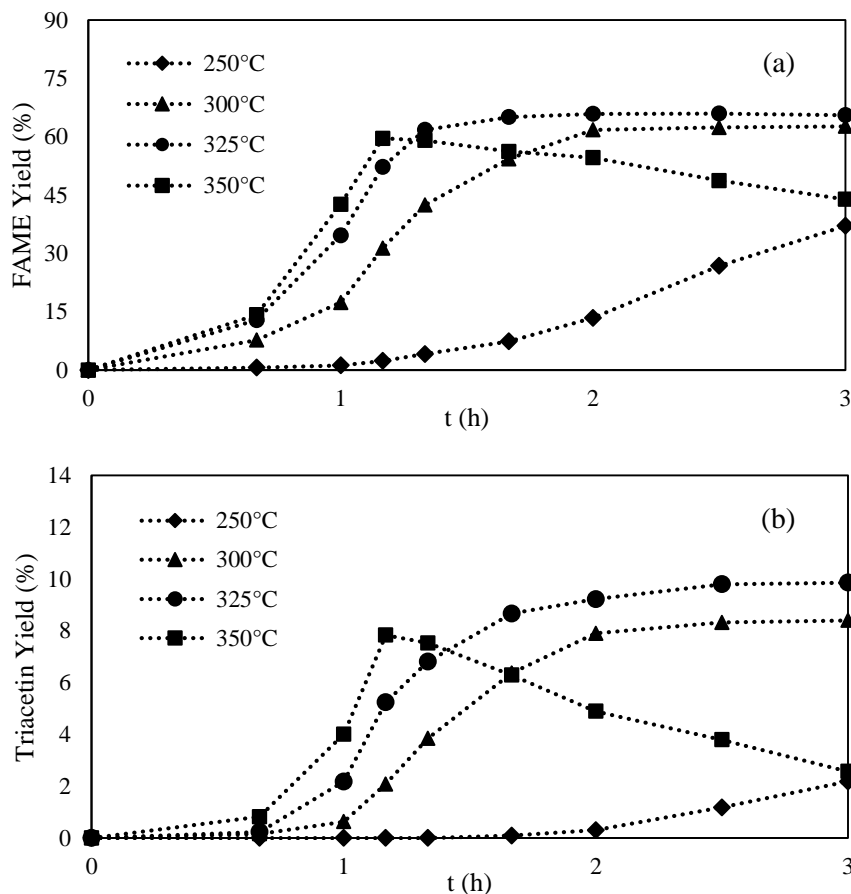
Figure 4 - Reaction temperature profiles during heating.



4.3.3. Effect of temperature

Firstly, the temperature influence was analyzed at 5% wt. catalyst/oil and 40:1 methyl acetate/oil molar ratio. The results are shown in Figure 5. It can be seen that both FAME and triacetin yields raised up with temperature. At 250°C, the reaction rate was very slow and seemed to be not adequate for biodiesel production since the equilibrium was not reached until 3h. At 350°C, FAME and triacetin yields decreased from one hour, which can be due to a thermal degradation phenomenon (LAINO et al., 2012). On the other hand, in this work, it cannot be seen a yield decreasing for temperatures lower than 325°C, which is corroborated reported by Doná et al.(2013) using supercritical methyl acetate. It can be verified that 350°C is not a suitable temperature for this reaction. In fact, a maximum ester yield of 60% is reached in 80 min and then begins to decrease continuously. Lastly, the temperatures 300°C and 325°C showed to provide the best global yields at 3h with 71.05% and 75.73%, respectively.

Figure 5 - FAME (a) and triacetin (b) yields at 5% wt. of catalyst/oil, 40:1 methyl acetate to oil molar ratio and different temperatures.



4.3.4. Effect of catalyst content

The influence of catalyst concentration over product yields was investigated varying its content between 2 and 10% wt. at 300 and 325°C and keeping the methyl acetate/oil molar ratio at 40:1. The results are shown in Figures 6 and 7. With 2% wt. of catalyst, the lowest yield of FAME was obtained at both temperatures. The concentration of 10% wt. of catalyst showed similar FAME yields as 5% wt. at 300°C, pointing out that an excess of catalyst in the reaction medium may be occurred with 10% wt of catalyst. This phenomenon was more pronounced at 325°C, since FAME yields were slightly different, showing that at a higher temperature, the catalyst role seemed to be reduced in the reaction medium.

Regarding to triacetin, unlike FAME results behavior, yields with 10 % wt. of catalyst were lower than yields obtained with a 5% wt. catalyst content. The paper of Gomes et al. (2011) using

hydrotalcites for biodiesel production presented a similar behavior. These authors showed that yield reduces at high catalyst and alcohol contents. At 300°C, the triacetin yield reaches an equilibrium equal to the reaction with 2% wt. At 325°C and 10% wt. of catalyst, it can be seen a relevant decay in triacetin yield, probably due to an unexpected thermal degradation catalyzed by mixed oxides. At 300°C, the lowest triacetin yield with 10% wt. should be due to the same phenomenon, but in a slight intensity. From these results, the 5% wt. of catalyst/oil was chosen as best catalyst concentration for reaction.

Figure 6 - FAME (a) and triacetin (b) yields at 300°C and 40:1 methyl acetate to oil molar ratio for different catalyst contents.

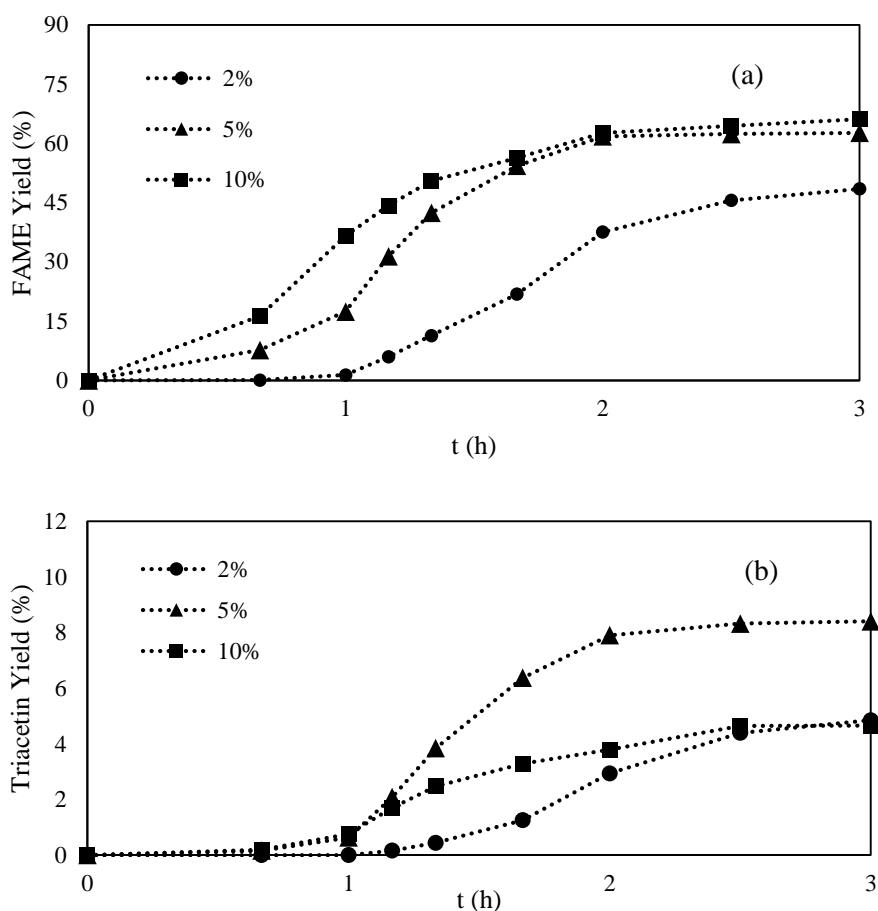
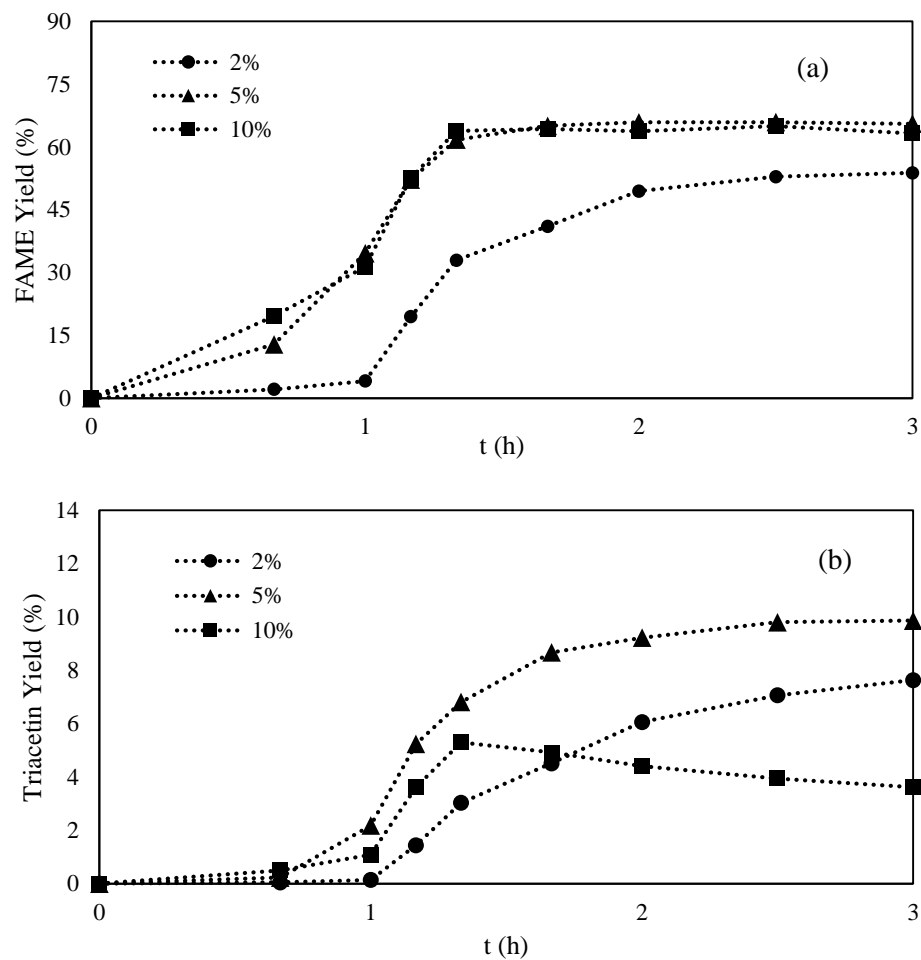


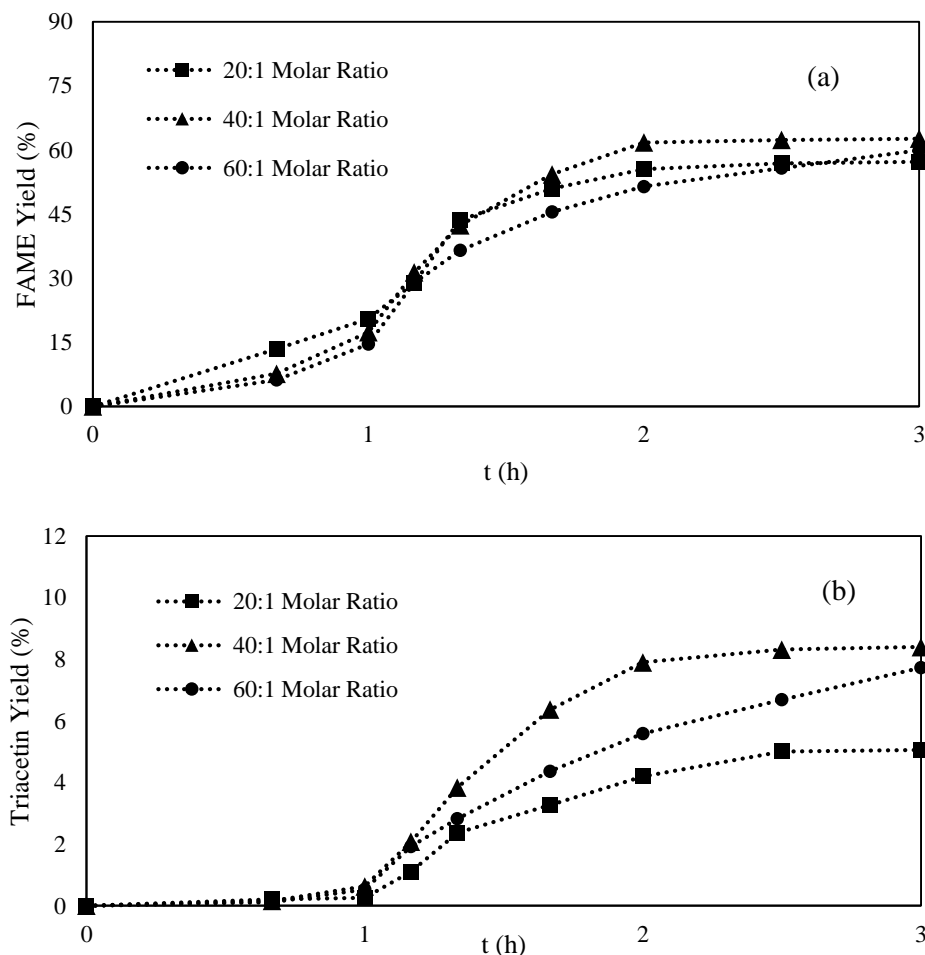
Figure 7 - FAME (a) and triacetin (b) yields at 325°C and 40:1 methyl acetate to oil molar ratio for different catalyst contents.



4.3.5. Effect of methyl acetate to oil molar ratio

Finally, the methyl acetate to oil molar ratio in the reaction was investigated varying from 20:1 to 60:1 at 300 and 325°C, 5% wt. catalyst/oil. The results are shown in Figures 8 and 9.

Figure 8 - FAME (a) and triacetin (b) yields at 300°C and 5% wt. of catalyst/oil for different methyl acetate to oil molar ratios.

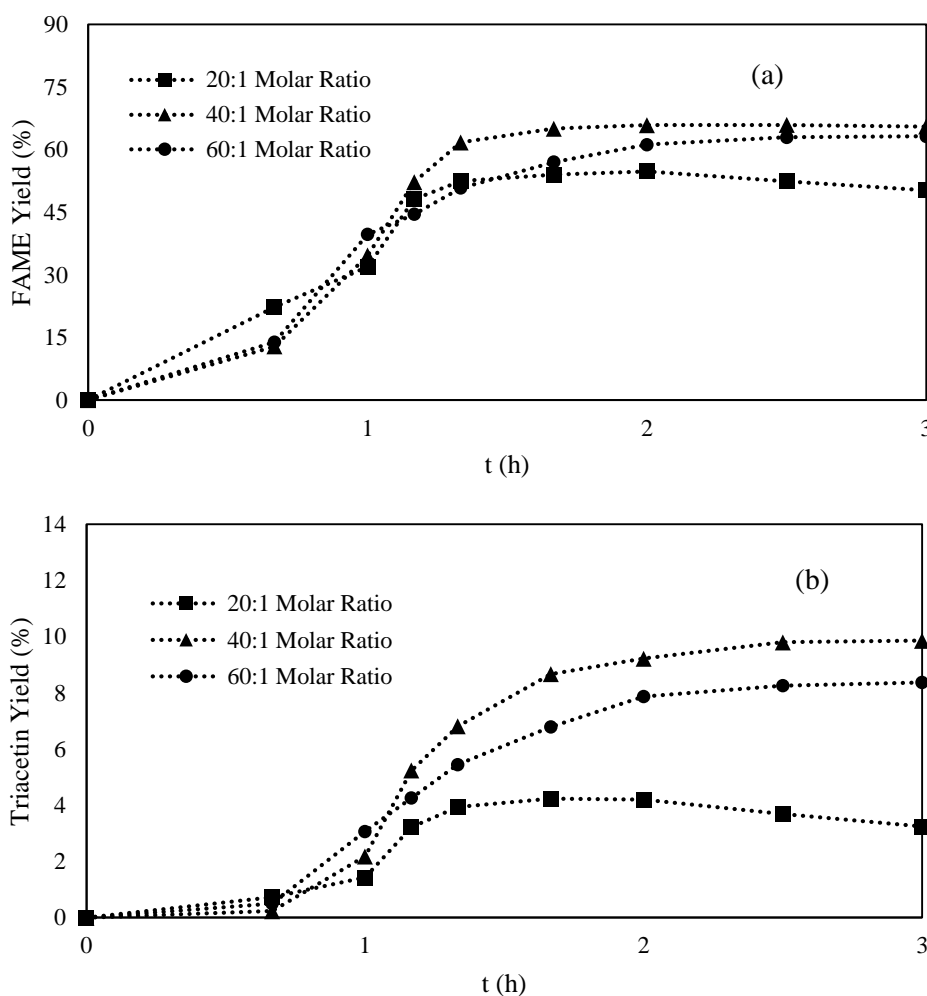


It can be noted from these Figures that the medium concentration of methyl acetate (40:1) resulted in the highest yields. This fact matches to the literatures, that define the 42:1 methyl acetate/oil molar ratio as the best methyl acetate content for interesterification reaction (GOEMBIRA; SAKA, 2013). At a 20:1 methyl acetate to oil molar ratio, the lowest yields were obtained due probably to thermal degradation since the vegetal oil was not so diluted, being more vulnerable to high temperatures. In this case, it can be clearly note that this phenomenon was more pronounced at 325°C than at 300°C, pointed by a yield decreasing at 325°C.

On the other hand, at higher methyl acetate molar ratios, according to researchers, an excessive amount of solvent can inhibit product thermal decomposition due to a cage-effect

mechanism (EHARA; SAKA; KAWAMOTO, 2002). Although at the 60:1 molar ratio, triacylglycerols were protected from thermal degradation, the yields in this condition were lower than at 40:1 molar ratio. This can be due to an oil dilution effect in the reaction medium that leads to lower reaction rates. It is also worthwhile to point out that increasing methyl acetate to oil molar ratio from 40:1 to 60:1 did not result in a significant difference in equilibrium yield, confirming that 40:1 was the more adequate molar ratio in the investigated conditions.

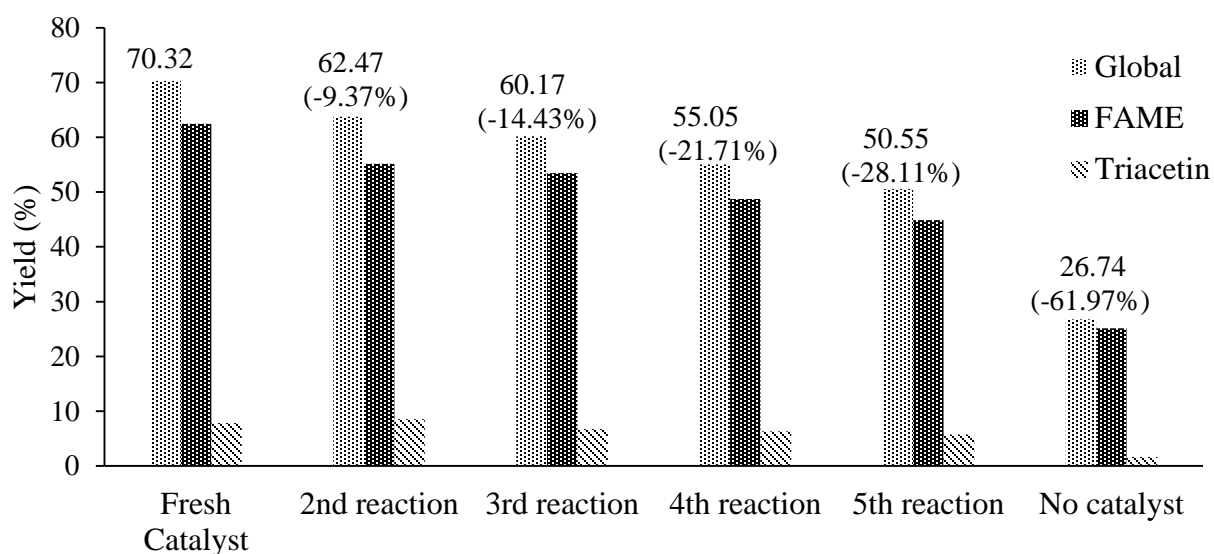
Figure 9 - FAME (a) and triacetin (b) yields at 325°C and 5% wt. of catalyst/oil for different methyl acetate to oil molar ratios.



4.3.6. Reusing test

After studying the influence of temperature and amount of catalyst and methyl acetate over product yields, the reusing capacity of the Ca 40%-Mg-Al oxide catalyst was then investigated. Five reactions with the same initial catalyst, without any treatment, were carried out. The reaction conditions were chosen as 325°C, 40:1 molar ratio and 5% wt. of catalyst/oil. The residence time for each batch was selected as 1.33 h. At these conditions, it is expected FAME and triacetin yields of 61.74 and 6.81%, respectively, resulting in a global yield of 68.55%. The results are shown in Figure 10, where the percents in brackets represent the decay in relation to the first reaction.

Figure 10 - Reusing test



It can be seen a slightly activity decay over each reaction. The first reaction, with the fresh catalyst, presented result similar to the global yield expected. The second reaction presented bigger triacetin than the first one. This fact perhaps happened due to lesser catalyst strength, which reduced the compound decomposing (LIU et al., 2007; SILVA et al., 2010). After that, both FAME and triacetin yields start to continuously decay, and could reach, after many cycles, results similar to the no-catalyst reaction. It may be defined that the catalyst can be used at least for three reaction cycles, since the activity decays only 15% approximately.

4.4. CONCLUSIONS

In this work, it was studied the interesterification reaction from soybean oil with a mixed oxide derived from layered double hydroxide. This technique comes to be an alternative to the transesterification, which has drawbacks like glycerol and effluent undesired production. The paper aimed to evaluate the effects of temperature, methyl acetate to oil molar ratio and catalyst concentration over reaction yields. Thermal degradation phenomenon could be occurred at higher temperatures, decreasing product yields. An amount higher than 5% wt. catalyst/oil showed to be in excess, mainly at 325°C. In relation to methyl acetate to oil molar ratio, it could be observed a dilution and a cage-effect mechanisms, pointing out that an intermediate molar ratio would be more adequate. It was defined that 325°C, 40:1 methyl acetate to oil molar ratio and 5% wt. catalyst/oil was the most adequate reaction condition. In 1.33 h, a global yield of 68.55% can be reached. Furthermore, the reusing tests indicated that the reaction can be carried out for at least three times with the same initial catalyst.

4.5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank CAPES for the scholarships and FAPERGS for the financial assistance.

4.6. REFERENCES

AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, p. 233–271, 2007.

BALAT, M.; BALAT, H. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. **Applied Energy**, v. 86, n. 11, p. 2273–2282, 2009.

CALERO, J. et al. An overview on glycerol-free processes for the production of renewable liquid biofuels, applicable in diesel engines. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1437–1452, 2015.

CAMPANELLI, P.; BANCHERO, M.; MANNA, L. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3675–3682, 2010.

CASAS, A. et al. Effects of Triacetin on Biodiesel Quality. **Energy Fuels**, n. 6, p. 4481–4489,

2010.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á. New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1702–1709, 2011.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á. Methanol-enhanced chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. **Fuel**, v. 106, n. 865, p. 869–872, 2013.

CASTRO, C. S.; GARCIA, L. C. F.; ASSAF, J. M. The enhanced activity of Ca/MgAl mixed oxide for transesterification. **Fuel Processing Technology**, v. 125, n. 3, p. 73–78, 2014.

CHEN, D.; LIU, C.-J. A Current Perspective on Catalysis for New Energy Technologies. **Chem. Cat. Chem.**, p. 423–425, 2011.

CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4378–4399, 2011.

DEMIRBAS, A. Political , economic and environmental impacts of biofuels : A review. **Applied Energy**, v. 86, p. S108–S117, 2009.

DI SERIO, M. et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 3009–3014, 2006.

DONÁ, G. et al. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 605–610, 2013.

EHARA, K.; SAKA, S.; KAWAMOTO, H. Characterization of the lignin-derived products from wood as treated in supercritical water. **J Wood Sci**, n. April 2001, p. 320–325, 2002.

ELLABBAN, O.; ABU-RUB, H.; BLAABJERG, F. Renewable energy resources : Current status, future prospects and their enabling technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 748–764, 2014.

FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 189, n. 1, p. 2–27, 2012.

FRAILE, J. M. et al. The influence of alkaline metals on the strong basicity of Mg-Al mixed oxides:

The case of transesterification reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 364, n. 1-2, p. 87–94, 2009.

GEORGOGIANNI, K. G. et al. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 5, p. 671–676, 2009.

GOEMBIRA, F.; SAKA, S. Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 47–52, 2013.

GOMES, J. F. P. et al. Study on the use of MgAl hydrotalcites as solid heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy**, v. 36, n. 12, p. 6770–6778, 2011.

HELWANI, Z. et al. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques : A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 12, p. 1502–1514, 2009.

KATRYNIOK, B. et al. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, p. 2079–2098, 2010.

LAINO, T. et al. Mechanisms of propylene glycol and triacetin pyrolysis. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 18, p. 4602–4609, 2012.

LEONETI, A. B.; LEONETI-ARAGÃO, V.; DE OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil : Alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, v. 45, p. 138–145, 2012.

LIU, X. et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 7, p. 1107–1111, 2007.

MADDIKERI, G. L.; PANDIT, A. B.; GOGATE, P. R. Ultrasound assisted interesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 241–249, 2013.

NEWMAN, S. P.; JONES, W. Synthesis , characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. **New J. Chem.**, p. 105–115, 1998.

PASQUALINO, J. C.; MONTANÉ, D.; SALVADÓ, J. Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, p. 874–879, 2006.

PEARLSON, M.; WOLLERSHEIM, C.; HILEMAN, J. A techno-economic review of

hydroprocessed renewable esters and fatty acids for jet fuel production. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 7, n. 1, p. 89–96, 2013.

RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 987–1000, 2010.

REYERO, I. et al. Structured catalysts based on Mg-Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel. **Catalysis Today**, v. 216, p. 211–219, 2013.

SAKA, S.; ISAYAMA, Y. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. **Fuel**, v. 88, n. 7, p. 1307–1313, 2009.

SANTACESARIA, E. et al. Main technologies in biodiesel production : State of the art and future challenges. **Catalysis Today**, v. 195, p. 2–13, 2012.

SILVA, C. C. C. M. et al. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 2, p. 205–210, 2010.

TAUFIQ-YAP, Y. H. et al. Transesterification of non-edible *Jatropha curcas* oil to biodiesel using binary Ca-Mg mixed oxide catalyst: Effect of stoichiometric composition. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 342–347, 2011.

VIOLA, E. et al. Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 179, n. 1, p. 185–190, 2012.

WU, H. et al. In situ reactive extraction of cottonseeds with methyl acetate for biodiesel production using magnetic solid acid catalysts. **Bioresource Technology**, v. 174, p. 182–189, 2014.

5. CONCLUSÃO

Esse trabalho buscou investigar o emprego de catalisadores sólidos na reação de interesterificação para produção de biodiesel de soja. Essa reação vem como uma alternativa à transesterificação, já que não se produz glicerol – composto já saturado no mercado. A triacetina, produto da interesterificação, tem maiores aplicações industriais e pode ser utilizado como aditivo para o próprio biodiesel, aproveitando-se, assim, todos os produtos formados pela reação. A utilização de catalisadores heterogêneos, por sua vez, traz vantagens ao processamento como a eliminação de etapas de lavagem e purificação, assim como a possibilidade de reutilização em outras reações subseqüentes, diminuindo, assim, custos e produção de efluentes.

A investigação sobre o uso de catalisadores sólidos na reação de interesterificação é relativamente inédita, já que trabalhos na literatura sobre interesterificação envolvem basicamente processo enzimáticos, supercríticos ou com ultrassom. Em relação à técnica estudada neste trabalho, pôde-se concluir que:

- A reação de interesterificação produz EMAG e triacetina, evitando a produção de glicerol. As taxas de reação, no entanto, mostram ser menores que na transesterificação convencional (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2011b);
- Neste trabalho foram utilizados diferentes tipos de catalisador como Zeólita Y, Óxidos metálicos e Óxidos mistos de compostos de hidrotalcita;
- Óxidos metálicos possuem alta atividade para produção de biodiesel pela reação de interesterificação, mas a altas temperaturas aparentemente degradam a triacetina em compostos desconhecidos;
- Os catalisadores ácidos Nb_2O_5 e Zeólita Y apresentaram menores rendimentos em relação aos demais, uma vez que possuem menores atividades catalíticas que os catalisadores alcalinos;
- Dentre os óxidos mistos, o catalisador Ca 40%-Mg-Al apresentou os melhores resultados, principalmente na produção de triacetina;
- Os resultados da caracterização do óleo foram satisfatórios, já que apresentaram valores semelhantes à literatura.
- Para temperaturas maiores que 350°C foram observados indicativos de degradação térmica do óleo, não sendo condições viáveis para o processo;

- A concentração de 5% m/m catalisador/óleo foi a mais adequada, já que apresenta rendimentos semelhantes à concentrações maiores.
- Foram observados um efeito de diluição e de solvatação do óleo em diferentes razões molares de metil acetato/óleo, sendo que a razão molar mais adequada foi de 40:1;
- Para tempos de reação de aproximadamente 1 hora, foram necessárias condições de reação de 325°C, razão molar metil acetato/óleo de 40:1 e 5% m/m catalisador/óleo para um rendimento de 68.55% ser atingido;
- Os resultados dos testes de reuso indicaram que o catalisador Ca 40%-Mg-Al pode ser, pelo menos, utilizado três vezes sem qualquer pré-tratamento entre cada reação.

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como o estudo é relativamente novo, há muito a ser investigado, como, por exemplo:

- Estudar a produção contínua de biodiesel, através do escoamento em leito fixo de catalisador;
- Utilizar um óleo vegetal não-comestível, contendo alta quantidade de ácidos graxos. Isso faz com que não haja o problema de competição com o setor de alimentos, diminuindo o custo de produção do biodiesel;
- Estudar novos tipos de catalisadores, lembrando que a atividade catalítica depende do tipo de óleo, principalmente;
- Estudar a degradação térmica dos compostos pelo monitoramento dos intermediários e subprodutos de reação;
- Investigar a aplicação de outras tecnologias para a reação de interesterificação (micro-ondas, reação *in situ*, etc.).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASZAADEH, A. et al. Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Conversion and Management**, v. 63, p. 138–148, 2012.

AGARWAL, A. K.; DAS, L. M. Biodiesel Development and Characterization for Use as a Fuel in Compression Ignition Engines. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v. 123, n. 2, p. 440, 2001.

ALBUQUERQUE, M. C. G. et al. CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, n. 1-2, p. 35–43, 2008.

AL-HAMAMRE, Z.; YAMIN, J. Parametric study of the alkali catalyzed transesterification of waste frying oil for Biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 246–254, 2014.

ALI, Y.; HANNA, M. A.; CUPPETT, S. L. Fuel properties of tallow and soybean oil esters. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 12, p. 1557–1564, 1995.

ANP. **Boletim Mensal do Biodiesel**. Available at : <http://www.anp.gov.br/?pg=81532&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1469115160124> (accessed on 21 July 2016)

ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. DE O.; HENRIQUES, C. A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today**, v. 133-135, n. 1-4, p. 548–554, 2008.

ATADASHI, I. M. et al. Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3275–3285, 2012.

AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 696–718, 2015.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 9, n. 4, p. 363–378, 2005.

BART, J. C. J.; PALMERI, N.; CAVALLARO, S. Biodiesel Science and Technology – from Soil

to Oil. **Focus on Catalysts**, v. 2010, n. 12, p. 8, 2010.

BASTIANI, R. et al. **Influence of thermal treatments on the basic and catalytic properties of Mg,Al-mixed oxides derived from hydrotalcites**. *Brazilian Journal of Chemical Engineering. Anais...*2004

BELLOTTO, M. et al. Hydrotalcite decomposition mechanism: A clue to the structure and reactivity of spinel-like mixed oxides. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 20, p. 8535–8542, 1996.

BENJAPORNKULAPHONG, S.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; BUNYAKIAT, K. Al₂O₃-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, n. 3, p. 468–474, 2009.

BOZBAS, K. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 542–552, 2008.

CALERO, J. et al. An overview on glycerol-free processes for the production of renewable liquid biofuels, applicable in diesel engines. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1437–1452, 2015.

CANAKCI, M.; GERPEN, J. VAN. Biodiesel Production Via Acid Catalysis. **Transactions of the ASAE (American Society of Agricultural Engineers)**, v. 42, n. 1984, p. 1203–1210, 1999.

CARJA, G.; CHIRIAC, H.; LUPU, N. New magnetic organic-inorganic composites based on hydrotalcite-like anionic clays for drug delivery. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 311, n. 1 SPEC. ISS., p. 26–30, 2007.

CARLINO, S. Education in Chemistry. **Education in Chemistry**, v. 34, p. 135, 1997.

CARLOS, R. M.; KHANG, D. B. Characterization of biomass energy projects in Southeast Asia. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p. 525–532, 2008.

CASAS, A. et al. Effects of Triacetin on Biodiesel Quality. **Energy Fuels**, n. 6, p. 4481–4489, 2010a.

CASAS, A. et al. Optimization of the reaction parameters for fast pseudo single-phase

transesterification of sunflower oil. **Fuel**, v. 89, n. 3, p. 650–658, 2010b.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á. New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1702–1709, 2011a.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á. Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1324–1332, 2011b.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á. Methanol-enhanced chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. **Fuel**, v. 106, n. 865, p. 869–872, 2013.

CASTRO, C. S.; GARCIA, L. C. F.; ASSAF, J. M. The enhanced activity of Ca/MgAl mixed oxide for transesterification. **Fuel Processing Technology**, v. 125, n. 3, p. 73–78, 2014.

CERVERÓ, J. M.; COCA, J.; LUQUE, S. Production of biodiesel from vegetable oils. **Grasas y Aceites**, v. 59, n. 1, p. 76–83, 2008.

CHAI, F. et al. Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel using a Heteropolyacid Solid Catalyst. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 349, n. 7, p. 1057–1065, 7 maio 2007.

CHANG, D. Y. Z. et al. Fuel properties and emissions of soybean oil esters as diesel fuel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 11, p. 1549–1555, nov. 1996.

CHISTI, Y. CHISTI.pdf. **Biotechnology Advances**, v. 25, p. 294–30., 2007.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. **Trends in Biotechnology**, v. 26, n. 3, p. 126–131, 2008.

CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4378–4399, 2011.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades E Aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 1–8, 1998.

CURADO, I. C. **PREPARO E APLICAÇÃO DA HIDROTALCITA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**. [s.l.] UnB, 2015.

DALL'AGNOL, A. **Por que fazemos biodiesel de soja**. Available at: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/convidado/porque-fazemos-biodiesel-de-soja.htm>> (accessed on 15 August 2016)

DE ALMEIDA, R. M. et al. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO₂-base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, n. 1, p. 100–105, 2008.

DEL ARCO, M. et al. Cobalt–iron hydroxycarbonates and their evolution to mixed oxides with spinel structure. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 3, p. 761–767, 1998.

DEL ARCO, M. et al. Intercalation of mefenamic and meclofenamic acid anions in hydrotalcite-like matrixes. **Applied Clay Science**, v. 36, n. 1-3, p. 133–140, 2007.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, n. 5-6, p. 466–487, 2005.

DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 2106–2116, 2008a.

DEMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 1, p. 125–130, 2008b.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 1, p. 14–34, 2009.

DHAR, A.; KEVIN, R.; AGARWAL, A. K. Production of biodiesel from high-FFA neem oil and its performance, emission and combustion characterization in a single cylinder DIC engine. **Fuel Processing Technology**, v. 97, p. 118–129, 2012.

DI SERIO, M. et al. Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production. **Applied Catalysis A: General**, v. 320, p. 1–7, 2007.

DI SERIO, M. et al. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Energy & Fuels**, v. 22, n.

1, p. 207–217, 2008.

DONÁ, G. et al. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 605–610, 2013.

ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO). **Energy**, v. 36, n. 5, p. 2693–2700, 2011.

ENWEREMADU, C. C.; MBARAWA, M. M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel synthesis. **Catalysis**, v. 19, p. 41–83, 2006.

ESCOBAR, C. et al. Biofuels: Environment , technology and food security. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 1275–1287, 2009.

FERREIRA, O. P. **Desenvolvimento de materiais porosos bidimensionais, a base de Al^{3+} e M^{2+} (Zn, Mg), para uso na remediação de efluentes de indústrias têxteis.** [s.l.] Biblioteca Digital da Unicamp, 2001.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405–416, 2001.

GALADIMA, A.; MURAZA, O. Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysis : A critical review. **Energy**, v. 78, p. 72–83, 2014.

GARCÍA-SANCHO, C. et al. Niobium-containing MCM-41 silica catalysts for biodiesel production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 108, p. 161–167, 2011.

GILLMAN, G. P. A simple technology for arsenic removal from drinking water using hydrotalcite. **Science of the Total Environment**, v. 366, n. 2-3, p. 926–931, 2006.

GOEMBIRA, F.; SAKA, S. Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 47–52, 2013.

GOEMBIRA, F.; SAKA, S. Effect of additives to supercritical methyl acetate on biodiesel production ☆. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 114–118, 2014.

GOFF, M. et al. Acid-catalyzed alcoholysis of soybean oil. **Journal of the American Oil**

Chemists' Society, v. 81, n. 4, p. 415–420, 2004.

GOMBOTZ, K. et al. MnO and TiO solid catalysts with low-grade feedstocks for biodiesel production. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 9–15, 2012.

GONÇALVES, J. DE A. et al. Niobium oxide solid catalyst: esterification of fatty acids and modeling for biodiesel production. **Journal of Physical Organic Chemistry**, n. November 2009, 2011.

GUERRA, E.; FUCHS, W. Biocombustível renovável: uso de óleo vegetal em motores. **Revista Acadêmica Ciências Agrár. Ambient.**, v. 8, n. I, p. 103–112, 2010.

HAAS, M. J. et al. A process model to estimate biodiesel production costs. **Biomass and Bioenergy**, v. 97, p. 671–678, 2006.

HELWANI, Z. et al. **Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review** **Applied Catalysis A: General**, 2009a.

HELWANI, Z. et al. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 12, p. 1502–1514, 2009b.

HELWANI, Z. et al. Conversion of Jatropha curcas oil into biodiesel using re-crystallized hydrotalcite. **Energy Conversion and Management**, v. 73, p. 128–134, 2013.

INACIO, J. et al. Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 18, n. 5, p. 255–264, 2001.

JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. et al. Biodiesel production from sunflower oil by tungsten oxide supported on zirconium doped MCM-41 silica. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 335, n. 1–2, p. 205–209, 2011.

JITPUTTI, J. et al. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 116, n. 1, p. 61–66, 2006.

KAMEDA, T. et al. Dehydrochlorination behavior of a chloride ion-intercalated hydrotalcite-like compound during thermal decomposition. **Applied Clay Science**, v. 35, p. 173–179, 2007.

KATRYNIOK, B. et al. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, p. 2079–2098, 2010.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 2, p. 696–700, 2009.

KEERA, S. T.; SABAGH, S. M. EL; TAMAN, A. R. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. **Fuel**, v. 90, n. 1, p. 42–47, 2011.

KISS, A. A. et al. The heterogeneous advantage : biodiesel by catalytic reactive distillation. **Topics in Catalysis**, v. 40, n. November, 2006.

KISS, A. A.; DIMIAN, A. C.; ROTHENBERG, G. Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production –Towards Sustainable Energy. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 348, n. 1-2, p. 75–81, jan. 2006.

KNOTHE, G. et al. **The Biodiesel Handbook**. [s.l: s.n.]. v. 2

KULKARNI, M. G. et al. Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. **Green Chemistry**, v. 8, n. 12, p. 1056, 2006.

KURAYAMA, F. et al. Microcapsule with a heterogeneous catalyst for the methanolysis of rapeseed oil. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 652–658, 2013.

LAM, M. K. et al. Malaysian palm oil : Surviving the food versus fuel dispute for a sustainable future. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 1456–1464, 2009.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: An optimization study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, n. 1-2, p. 134–139, 2009.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010.

LI, E.; RUDOLPH, V. **Transesterification of vegetable oil to biodiesel over MgO-functionalized mesoporous catalysts**. Energy and Fuels. **Anais...**2008

- LIANG, X. et al. Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 5, p. 701–704, 2009.
- LIAQUAT, A. M. et al. Potential emissions reduction in road transport sector using biofuel in developing countries. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 32, p. 3869–3877, 2010.
- LIU, X. et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 7, p. 1107–1111, 2007a.
- LIU, X. et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**, v. 87, n. 2, p. 216–221, 2008.
- LIU, Y. et al. Transesterification of triacetin using solid Bronsted bases. **Journal of Catalysis**, v. 246, n. 2, p. 428–433, 2007b.
- LU, Y. et al. CaFeAl mixed oxide derived heterogeneous catalysts for transesterification of soybean oil to biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 438–441, 2015.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production : a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1–15, 1999.
- MA, H. et al. Transesterification of Rapeseed Oil for Synthesizing Biodiesel by K/KOH/ γ -Al₂O₃ as Heterogeneous Base Catalyst. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, n. 3, p. 263–270, 3 mar. 2008.
- MAÇAIRA, J. et al. Biodiesel production using supercritical methanol/carbon dioxide mixtures in a continuous reactor. **Fuel**, v. 90, n. 6, p. 2280–2288, 2011.
- MACEDO, C. C. S. et al. New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil transesterification. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 7, p. 1291–1296, 2006.
- MADDIKERI, G. L.; PANDIT, A. B.; GOGATE, P. R. Ultrasound assisted interesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 241–249, 2013.
- MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 6, p. 1300–1311, 2007.

- MARTÍNEZ, S. L. et al. **Optimization of biodiesel production from sunflower oil by transesterification using Na₂O/NaX and methanol**. *Catalysis Today*. **Anais...**2014
- MBARAKA, I. K.; SHANKS, B. H. Conversion of Oils and Fats Using Advanced Mesoporous Heterogeneous Catalysts. **JAACS**, v. 83, n. 2, 2006.
- MEHER, L. C. et al. **Transesterification of karanja (Pongamia pinnata) oil by solid basic catalysts**. *European Journal of Lipid Science and Technology*. **Anais...**2006
- MEHER, L.; VIDYASAGAR, D.; NAIK, S. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248–268, 2006.
- MELERO, J. A. et al. Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, n. 3, p. 323–331, 2010.
- MELO, J. A. S. DE. **Inovação Tecnológica: O uso direto de óleos vegetais como vetor energético no Brasil**. [s.l.] UnB, 2009.
- MIHAELA, P. et al. Perspectives of safflower oil as biodiesel source for South Eastern Europe (comparative study: Safflower, soybean and rapeseed). **Fuel**, v. 111, p. 114–119, 2013.
- MIYATA, S. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, n. 4, p. 305–311, 1983.
- MOLAEI DEHKORDI, A.; GHASEMI, M. Transesterification of waste cooking oil to biodiesel using Ca and Zr mixed oxides as heterogeneous base catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 97, p. 45–51, 2012.
- NAIK, M. et al. Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (Pongamia pinnata) oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 4, p. 354–357, 2008.
- NEWMAN, S. P.; JONES, W. Synthesis , characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. **New J. Chem.**, p. 105–115, 1998.
- NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; TOTARAT, P.; BUNYAKIAT, K. Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil. **Applied Catalysis A:**

General, v. 341, n. 1-2, p. 77–85, 2008.

ORTHMAN, J.; ZHU, H. .; LU, G. . Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 31, n. 1, p. 53–59, 2003.

OTERA, J. Transesterification. **Chem Rev**, p. 1449–70, 1993.

PANWAR, N. L.; KAUSHIK, S. C.; KOTHARI, S. Role of renewable energy sources in environmental protection : A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 3, p. 1513–1524, 2011.

PATIL, P. D.; DENG, S. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. **Fuel**, v. 88, n. 7, p. 1302–1306, 2009.

PAVLOVIC, I. et al. Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite. **Applied Clay Science**, v. 30, n. 2, p. 125–133, 2005.

PEARLSON, M.; WOLLERSHEIM, C.; HILEMAN, J. A techno-economic review of hydroprocessed renewable esters and fatty acids for jet fuel production. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 7, n. 1, p. 89–96, 2013.

PRAMANIK, K. Properties and Use of Jatropha Curcas oil and Oiesel Fuel Blends in Compression Ignition Engine. **Renewable Energy**, v. 28, n. 2, p. 239–248, 2003.

PRAMANIK, T.; TRIPATHI, S. Biodiesel: Clean fuel of the future: New processing technologies uncover means to produce low-sulfur biomass-based diesel. v. 84, n. 2, p. 49–54, 2005.

RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 987–1000, 2010.

REICHLER, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid State Ionics**, v. 22, n. 1, p. 135–141, 1986.

REN 21. **Global Status Report 2015**. Available at: <<http://www.ren21.net/renewables-2015-global-status-report-full-report/>> (accessed on 24 April 2016).

ROBLES-MEDINA, A. et al. Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 4, p. 398–408, 2009.

RODRIGUES, J. C. **Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita**. [s.l.] UFRGS, 2007.

SAKA, S.; ISAYAMA, Y. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. **Fuel**, v. 88, n. 7, p. 1307–1313, 2009.

SANI, Y. M.; DAUD, W. M. A. W.; ABDUL AZIZ, A. R. Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 140–161, 2014.

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. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 57–62, 2012.

SANTACESARIA, E. et al. Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. **Catalysis Today**, v. 195, p. 2–13, 2012.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of vegetable oils: A review** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 1998.

SCHWAB, A. W. et al. Diesel Fuel from Thermal Decomposition of Soybean Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 65, n. 11, p. 1781–1786, 1988.

SERWICKA, E. M.; BAHRANOWSKI, K. **Environmental catalysis by tailored materials derived from layered minerals**. *Catalysis Today*. **Anais...**2004

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; KORSTAD, J. **Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review** *Fuel*, 2011.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. **Advancements in development and characterization of biodiesel: A review** *Fuel*, 2008.

SHEEHAN, J. et al. An overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles. **U.S. Department of Agriculture and U.S Department of Energy**, n. May, p. 1–60, 1998.

- SHUMAKER, J. L. et al. Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 1-2, p. 120–130, 2008.
- SIANO, D. et al. **Process for producing esters from vegetable oils or animal fats using heterogeneous catalysts**, 2005.
- SINGH, S. P.; SINGH, D. **Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review** **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2010.
- SPOLAORE, P. et al. Commercial applications of microalgae. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 101, n. 2, p. 87–96, 2006.
- SREE, R. et al. Transesterification of edible and non-edible oils over basic solid Mg/Zr catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 1, p. 152–157, 2009.
- SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable & sustainable energy reviews**, v. 4, n. 2, p. 111–133, 2000.
- SUÁREZ, D. R. et al. Cu hydrotalcite-like compounds: Morphological, structural and microstructural properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 434, p. 783–787, 2007.
- SUNITA, G. et al. Synthesis of biodiesel over zirconia-supported isopoly and heteropoly tungstate catalysts. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 5, p. 696–702, 2008.
- SUPPES, G. J. et al. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 257, n. 2, p. 213–223, 2004.
- TAPANES, N. DE LA C. O. et al. BIODIESEL NO BRASIL: MATÉRIAS PRIMAS E TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO. **AS&T**, v. 1, n. 1, 2013.
- TAUFIQ-YAP, Y. H. et al. Transesterification of non-edible *Jatropha curcas* oil to biodiesel using binary Ca-Mg mixed oxide catalyst: Effect of stoichiometric composition. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 342–347, 2011.
- THITSARTARN, W.; KAWI, S. An active and stable CaO–CeO₂ catalyst for transesterification of oil to biodiesel. **Green Chemistry**, v. 13, n. 12, p. 3423, 2011.

- USAI, E. M. et al. Simultaneous enzymatic synthesis of FAME and triacetyl glycerol from triglycerides and methyl acetate. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 20, p. 7707–7712, 2010.
- VASUDEVAN, P. T.; BRIGGS, M. Biodiesel production-current state of the art and challenges. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 35, n. 5, p. 421–430, 2008.
- VOEGELE, E. Glycerin's role in 2009. **Biodiesel Magazine**, 2008.
- WANG, L.; YANG, J. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. **Fuel**, v. 86, p. 328–333, 2007.
- WANG, Y. et al. Preparation of macrospherical magnesia-rich magnesium aluminate spinel catalysts for methanolysis of soybean oil. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 17, p. 4306–4312, 2008.
- WATKINS, R. S.; LEE, A. F.; WILSON, K. Li-CaO catalysed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications. **Green Chemistry**, v. 6, p. 335–340, 2004.
- WEN, D.; JIANG, H.; ZHANG, K. Supercritical fluids technology for clean biofuel production. **Progress in Natural Science**, v. 19, n. 3, p. 273–284, 2009.
- WU, H. et al. In situ reactive extraction of cottonseeds with methyl acetate for biodiesel production using magnetic solid acid catalysts. **Bioresource Technology**, v. 174, p. 182–189, 2014.
- XIE, W.; YANG, D. Transesterification of soybean oil over WO₃ supported on AlPO₄ as a solid acid catalyst. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 60–65, 2012.
- XIE, W.; ZHAO, L. Heterogeneous CaO-MoO₃-SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 34–42, 2014.
- XU, G.; WU, G. The Investigation of Blending Properties of Biodiesel and No.0 Diesel Fuel. **Journal of Jiangsu Polytechnic University**, v. 53, p. 16–18, 2003.
- YAN, S. et al. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, n. 2, p. 163–170, 2009.
- YAN, S. et al. Advancements in heterogeneous catalysis for biodiesel synthesis. **Topics in**

Catalysis, v. 53, n. 11-12, p. 721–736, 2010a.

YAN, S. et al. Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 11-12, p. 721–736, 14 jul. 2010b.

YUSUF, N. N. A. N.; KAMARUDIN, S. K.; YAAKUB, Z. Overview on the current trends in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 7, p. 2741–2751, 2011.

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 6, p. 770–777, 2009.

ZENG, H. YAN et al. Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. **Fuel**, v. 87, n. 13-14, p. 3071–3076, 2008.