



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



RAFAELA GABRIEL

**ESTUDO DOS EFEITOS DE AGITAÇÃO E MISTURA NO PROCESSO DE
SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs) APLICADO À
PRODUÇÃO DE BODIESEL**

Maceió – AL

2023

RAFAELA GABRIEL

**ESTUDO DOS EFEITOS DE AGITAÇÃO E MISTURA NO PROCESSO DE
SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs) APLICADO À
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Tese apresentada ao curso de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Meili

Coorientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti

Maceió – AL

2023

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Betânia Almeida dos Santos – CRB-4 – 1542

G118e Gabriel, Rafaela.
Estudo dos efeitos de agitação e mistura no processo de síntese dos hidróxidos duplos lamelares (Hds) aplicado à produção de biodiesel / Rafaela Gabriel. – 2023. 94 f. : il. color.

Orientador: Lucas Meili.

Coorientador: João Inácio Soletti.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 85-92.

Apêndices: f. 93-94

1. Argilas aniônicas – análise . 2. Hidróxidos duplos lamelares – produção 3. Reagentes – mistura.4. Biodiesel – produção – reação. I. Título.

CDU:542.63

Rafaela Gabriel

**ESTUDO DOS EFEITOS DE AGITAÇÃO E MISTURA NO
PROCESSO DE SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES (HDLs) APLICADO À PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Doutora em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 31 de março de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente



LUCAS MEILI

Data: 15/05/2023 14:17:28-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Lucas Meili (Orientador – PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente



JOAO INACIO SOLETTI

Data: 02/06/2023 11:30:33-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. João Inácio Soletti (Coorientador - PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente



LIVIA MARIA DE OLIVEIRA RIBEIRO

Data: 24/05/2023 13:39:25-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª. Dr^ª. Livia Maria de Oliveira Ribeiro (PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente



RODOLFO JUNQUEIRA BRANDAO

Data: 22/05/2023 20:18:19-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rodolfo Junqueira Brandão (PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente



GABRIELA SILVEIRA DA ROSA

Data: 01/06/2023 11:38:47-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª. Dr^ª. Gabriela Silveira da Rosa (Unipampa)

Documento assinado digitalmente



KLEBER JEAN LEITE DOS SANTOS

Data: 23/05/2023 12:13:10-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Kleber Jean Leite dos Santos (CTEC/UFAL)

Dedico este trabalho à minha mãe, Maria Das Neves, pelos ensinamentos, apoio e amor dedicados durante todos esses anos a mim e por tornar possível a minha formação profissional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente, pelo dom da vida e pela sabedoria.

Agradeço a minha família pelo apoio incondicional, a minha querida mãe Maria Das Neves, que sempre esteve ao meu lado.

À minha irmã, Gabriela pelo apoio e companheirismo.

Em especial, à minha vó Maria Tereza da Conceição, uma senhora alegre, batalhadora, guerreira e amorosa, com certeza é a minha inspiração.

Agradeço também ao meu noivo, José Emanuel que sempre me apoiou e esteve ao meu lado.

Aos amigos que conquistei na UFAL, em especial à minha turma de doutorado, pelas horas juntas de estudos e apoio nos momentos de fraqueza.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Lucas Meili e Prof. Dr. João Inácio Soletti pelos ensinamentos e contribuições.

Aos professores, alunos, colaboradores e técnicos que compõem os laboratórios LASSOP e LAPRO.

Aos laboratórios parceiros LScat, CGAR, LEAP e LTBA pela cooperação.

Ao PPGEQ – UFAL.

À CAPES, pelo financiamento do projeto.

E por fim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização dessa conquista.

RESUMO

O processo de agitação e mistura compreende a determinação de parâmetros de processo e de dimensionamento dos reatores, tais como: velocidade de agitação, tipos de impelidores, chicanas, entre outros. Tais características são determinantes na promoção da transferência de massa e energia para o sistema. A síntese por coprecipitação dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), argilas pertencentes à classe de nanopartículas minerais, é governada pelas etapas de nucleação e crescimento dos cristais diretamente associada à eficiência do processo de mistura e dispersão dos reagentes. Este trabalho apresenta como proposta o estudo das variáveis de processo em um reator batelada, para a síntese dos HDLs por coprecipitação. O estudo foi realizado aplicando um planejamento fatorial 2^3 , avaliando-se a influência das variáveis de processo: velocidade de agitação (200 e 1000 rpm), tempo de agitação (2 e 18 h) e presença ou ausência de chicanas, tendo como resposta a quantidade de HDL produzida e a conversão em biodiesel (aplicação). Além disso, foram avaliadas as características químicas e estruturais dos materiais produzidos. Em linhas gerais, as variáveis de processo influenciaram na conversão em biodiesel (39,6 – 97,4 %), na quantidade (51,94 – 80,81 g) e nas características estruturais dos HDLs, como cristalinidade, tamanho do cristalito (70,99 – 174,79 nm), área superficial (69,81 – 97,62 m²/g) e outras. Com o resultado do primeiro planejamento, foi realizada o estudo da produção de biodiesel com o melhor HDL (na forma de óxidos mistos) que serviu como catalisador da reação de transesterificação. Para tanto, foi aplicado um planejamento composto central com as variáveis tempo (0,32 a 3,68 h), quantidade de catalisador (1,29 a 9,70 %) e razão molar óleo/álcool (1:6,5 a 1:17,04). As condições críticas estimadas pelo modelo para as variáveis tempo, catalisador e razão molar foram iguais a 2,95 h, 7,77% e 1:16, respectivamente, ponto em que foi alcançado 98,7 % de conversão em biodiesel. Além disso, foi avaliado a estabilidade dos catalisadores formados por óxidos mistos/HDLs que demonstraram atividade satisfatória por até 4 ciclos, com conversões acima de 96,8%.

Palavras-chave: argilas aniônicas, variáveis de processo e mistura.

ABSTRACT

The stirring and mixing process comprises the determination of process parameters and sizing of the reactors, such as: stirring speed, types of impellers, chicanes, among others. Such characteristics are determinant in promoting the transfer of mass and energy to the system. The coprecipitation synthesis of Layered Double Hydroxides (LDHs), clays belonging to the class of mineral nanoparticles, is governed by the nucleation and growth stages of the crystals directly associated with the efficiency of the mixing and dispersing process of the reagents. This paper presents as a proposal the study process variables in a batch reactor, for the synthesis of HDLs by coprecipitation. The study was carried out by applying a factorial planning 2³, evaluating the influence of the process variables: agitation speed (200 and 1000 rpm), agitation time (2 and 18 h) and presence or absence of chicanes, having as response the amount of LDH produced and conversion into biodiesel (application). In addition, the chemical and structural characteristics of the materials produced were evaluated. In general, the process variables influenced the conversion into biodiesel (39.6 - 97.4 %), the quantity (51.94 - 80.81 g) and structural characteristics of HDLs, such as crystalline, crystalline size (70.99 - 174.79 nm), surface area (69.81 - 97.62 m²/g) and others. With the result of the first planning, the optimization study of biodiesel production with the best HDL (in the form of mixed oxides) was carried out, which served as a catalyst for the transesterification reaction. For this, a central composite planning was applied with the variables time (0.32 to 3.68 h), amount of catalyst (1.29 to 9.70 %) and molar oil/alcohol ratio (1:6.5 to 1:17.04). The critical conditions estimated by the model for the variables time, catalyst and molar ratio were equal to 2.95 h, 7.77% and 1:16, respectively, at which point 98.7% conversion to biodiesel was achieved. In addition, the stability of catalysts formed by mixed oxides/HDLs that demonstrated satisfactory activity for up to 4 cycles, with conversions above 96.8%, was evaluated

Keywords: anionic clays, process variables and mixing.

LISTA DE ABREVIATURAS

BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
C	Chicana
d	Densidade
DRX	Difração de Raios - X
EDX	Espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
HT	Hidratalcida
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
M ²⁺	Cátion Metálico Bivalente
M ³⁺	Cátion Metálico Trivalente
q _{HDL}	Quantidade de HDL produzida
rpm	Rotação por minuto
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
STR	<i>Stirred Tank Reactors</i>
T	Tempo (h)
TG/DTG	Análise Termogravimétrica
v	Viscosidade
V	Velocidade

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da estrutura dos HDLs.....	15
Figura 2: Aparato experimental para a síntese dos HDLs pelo método de coprecipitação a pH constante.....	18
Figura 3: Variáveis químicas e mecânicas passíveis de controle no processo de síntese dos HDLs via método de coprecipitação.....	20
Figura 4: Dimensões padrão do sistema de agitação.....	23
Figura 5: Perfis de fluxo dos impelidores: a) radial e b) axial.....	24
Figura 6: Impelidores: a) naval, b) pá inclinada, c) alta eficiência, d) pá reta, e) rushton, f) pá de ponta, g) moinho de colóide, h) disco de Cawles, i) dupla hélice, j) âncora e l) hélice.....	25
Figura 7: Vórtice de um tanque agitado a) sem chicanas e b) com chicanas.....	25
Figura 8: Reação de transesterificação em etapas e ciclos para produção de biodiesel.....	28
Figura 9: Fluxograma da metodologia experimental.....	35
Figura 10: Unidade piloto utilizada para a produção dos HDLs.....	37
Figura 11: Dimensões do reator utilizado nos experimentos.....	38
Figura 12: Etapas de finalização dos HDLs.....	39
Figura 13: Gráfico de Pareto (q_{HDL}).....	47
Figura 14: Gráfico de Pareto (biodiesel).....	49
Figura 15: Influência da velocidade na formação dos HDLs.....	52
Figura 16: Influência do tempo de mistura na produção dos HDLs de $MgAl-NO_3$	53
Figura 17: Influência da chicana durante a etapa de precipitação.....	54
Figura 18: Aspectos dos HDLs de $MgAl-NO_3$ ao final do tempo de síntese.....	55
Figura 19: Difratoograma de raios X dos compostos de HDLs produzidos.....	59
Figura 20: Curvas de a) TG e b) DTG.....	63
Figura 21: Gráficos de FTIR para os materiais sintetizados.....	65
Figura 22: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 dos materiais produzidos.....	68
Figura 23: Análise de viscosidade dos biodieseis produzidos.....	69
Figura 24: Análise de densidade dos biodieseis produzidos.....	69
Figura 25: Gráfico de Pareto com efeitos significativos.....	73
Figura 26: Relação entre os valores preditos e observados experimentalmente.....	76
Figura 27: Valor normal esperado.....	76

Figura 28: Superfície de respostas em função da razão molar óleo/álcool: a) 1:6,31; b) 1:12 e c) 1:17.....	77
Figura 29: Superfície de respostas em função da quantidade de catalisador a) 1,26 % b) 5,5 % e c) 9 %.....	78
Figura 30: Superfície de respostas em função do tempo a) 0,36 h b) 2 h e c) 3,46 h.....	79
Figura 31: Testes de regeneração do catalisador HT8c.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Levantamento de variáveis mecânicas aplicadas à produção de HDLs.....	21
Tabela 2: Produção de biodiesel e parâmetros reacionais.....	33
Tabela 3: Variáveis e níveis do planejamento 2^3	36
Tabela 4: Informação técnicas sobre os reagentes utilizadas nas sínteses dos HDLs.....	37
Tabela 5: Variáveis e níveis do planejamento composto central.....	43
Tabela 6: Matriz de planejamento 2^3	45
Tabela 7: Estimativa dos efeitos tendo como resposta quantidade de HDL (qHDL) após tratamento estatístico ($R^2 = 0,9769$).....	46
Tabela 8: Estimativa dos efeitos tendo como resposta o percentual de conversão em biodiesel após tratamento estatístico ($R^2 = 0,9936$).....	48
Tabela 9: Dados da Difração de Raio – X.....	60
Tabela 10: Perdas de massa das principais bandas endotérmicas (%).....	63
Tabela 11: Área de superfície BET, volume e diâmetro dos poros dos HDLs a partir de estudos de fisissorção de N_2	66
Tabela 12: Matriz do planejamento composto central.....	71
Tabela 13: Estimativa dos efeitos tendo como resposta a conversão em biodiesel.....	72
Figura 14: ANOVA.....	75
Tabela 15: Variáveis críticas.....	80

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Composição de metais e ânions para produzir HDLs.....	16
Quadro 2: Características dos principais métodos de síntese empregados na produção dos HDLs.....	17
Quadro 3: Especificações dos equipamentos auxiliares.....	38
Quadro 4: Aspectos macroscópicos resultado das alterações variáveis de processo da produção dos HDLs.....	57

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. OBEJTIVOS	11
2.1 Objetivos gerais	11
2.2 Objetivos específicos	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs): definição e aplicações	12
3.2 Estrutura dos HDLs	14
3.3 Principais métodos de síntese	16
3.4 Variáveis de processo para as sínteses dos HDLs	19
3.4.1 Estudo da geometria dos reatores aplicado à síntese de HDLs	22
3.5 Aplicação na área da catálise	26
4. METODOLOGIA	35
4.1 Síntese do HDLs	36
4.2 Produção de biodiesel de óleo de girassol	39
4.2.1 Análise da conversão por cromatografia gasosa	40
4.2.2 Viscosidade cinemática	40
4.2.3 Densidade	41
4.3 Caracterização dos HDLs	41
4.3.1 Difração de Raios - X (DRX)	41
4.3.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)	42
4.3.3 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	42
4.3.4 Adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH)	42
4.4 Estudo paramétrico da produção de biodiesel de girassol	43
5. RESULTADOS	44
5.1 Avaliação das variáveis de processo na produção dos HDLs	44
5.1.1 Quantidade de HDL (q_{HDL})	45
5.1.2 Percentual de conversão em biodiesel (% biodiesel)	48
5.1.3 Truncamento do planejamento experimental e estimativa do erro	50
5.1.4 Avaliação macroscópicas dos resultados	51
5.1.5 Avaliação microscópicas dos resultados	58

5.2 Estudo paramétrico da produção de biodiesel.....	70
5.2.1 Teste de regeneração.....	80
6. CONCLUSÕES	82
7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	84
8. REFERÊNCIAS.....	85
APÊNDICES	93

1. INTRODUÇÃO

O termo Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) refere-se a uma ampla classe de compostos inorgânicos lamelares de caráter básico, com alta capacidade de intercalar ânions. Podem ser formados a partir da mistura de cátions metálicos divalentes e trivalente. Os cátions divalentes mais comuns na síntese de HDL são: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca; e os trivalentes podem ser: Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Sc e Ga (SANTOS et al., 2021; GABRIEL et al., 2022; SHAN et al., 2015; VACCARI, 1999).

Os HDLs têm despertado o interesse de muitos pesquisadores desde a década de 1930 em função de possuir flexibilidade para várias áreas de aplicação, tais como a indústria química, farmacêutica, alimentícia e têxtil (CREPALDI; VALIM, 1998). São compostos com elevada porosidade e uma área superficial que podem variar entre 50 e 120 m²/g (REIS, 2009). Além disso, exibem alta resistência mecânica, térmica e química, além de habilidades de suporte e funcionalização (SANTOS et al., 2020)

Na preparação dos HDLs um fator de grande importância é a estabilização da estrutura lamelar, bem como as características morfológicas tais como, cristalinidade, porosidade, área superficial e outras. A obtenção dessas características está diretamente associada ao processo de síntese desses materiais uma vez que o processo depende fortemente do grau de homogeneidade obtido durante a etapa de mistura dos reagentes ao passo que promovem a nucleação e crescimento dos cristais. Por isso, a padronização do processo de síntese é determinante para as características físicas desses materiais (GABRIEL et al., 2022; MILAGRES, 2015; GARAVITO, 2013).

A literatura específica aponta que o processo de síntese sofre os efeitos das variáveis químicas, como: proporções de cátions trivalente e divalentes, tempo de agitação, temperatura e tempo da reação, assim, existem vários trabalhos direcionados a determinação desses fatores na literatura, tais como os trabalhos de Meili et al., (2019) e Santos; Corrêa, (2011).

No entanto, os efeitos da influência das variáveis mecânicas (variáveis de processo) nas características estruturais e morfológicas dos HDLs ainda não são relatados. Uma revisão da literatura sobre o tema revela a existência de um grande potencial, ainda pouco explorado, sobre os efeitos de mistura em reatores bateladas visando a otimização das variáveis processo na produção dos HDLs, cujos resultados apresentam aspectos técnicos-econômicos que podem permitir ganhos significativos de qualidade e de produtividade, bem como a diminuição de custos do processo.

A otimização das variáveis de processos e o correto dimensionamento dos reatores são os principais fatores responsáveis pela eficiência do processo de agitação e mistura, pois estão relacionados aos fenômenos de transferência de massa e energia que é transmitida ao sistema. Essa etapa compreende a triagem e seleção das condições operacionais, tais como: velocidade de agitação, tipos de impelidores, altura de impelidos, defletores (chicanas), largura de defletores, e entre outros. A diversidade existente de cada uma destas variáveis proporciona um enorme número de possibilidades para resolver qualquer necessidade de mistura (COKER, 2001; SPOGIS, 2009).

Neste contexto, este trabalho fornece uma avaliação sobre a influência dos parâmetros de processo de um reator em batelada na formação dos HDLs sintetizados pelo método de coprecipitação a pH variável. Os efeitos foram avaliados pela quantidade de HDL produzida, pela conversão em biodiesel alcançada e pelas técnicas de caracterização de Difração de Raios - X (DRX); Análise Termogravimétrica (TG/DTG); Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Além disso, foi conduzido um estudo paramétrico da produção de biodiesel empregando o HDL que apresentou os melhores resultados a partir da seleção das variáveis de processo utilizados na síntese dos HDLs.

2. OBJETIVOS

Objetivos gerais

Estudar o efeito de agitação e mistura na produção dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) e analisar a propagação dos efeitos sobre as características estruturais, químicas e em suas aplicações.

Objetivos específicos

- Discutir os efeitos individuais e de interação das variáveis de processos na quantidade de HDL produzida (massa seca) e na conversão em biodiesel;
- Analisar as alterações macroscópicas produzidas dentro do tanque de mistura e nas etapas subsequentes: lavagem e trituração dos HDLs;
- Analisar as alterações microscópicas relacionadas as características físico-químicas do HDLs produzidos por meio das técnicas de DRX, FTIR, TG/DTG, e adsorção de nitrogênio pelo método BET e BJH;
- Analisar as alterações microscópicas relacionadas as características físico-químicas dos biodieseis produzidos por meio das técnicas de cromatografia gasosa, viscosidade e densidade;
- Realizar um estudo da produção de biodiesel com o HDL aperfeiçoado a partir da seleção das variáveis de processo;
- Avaliar a estabilidade dos catalisadores de óxidos mistos/HDLs através de ciclos de regeneração.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs): definição e aplicações

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são um grupo de minerais compostos em camadas bidimensionais de caráter aniônico e representam uma classe de compostos de argila que coexistem como minerais de ocorrência natural e sintéticas. Os HDLs são formados por dois ou mais metais em camadas (região lamelar) e ânions intercamadas (região interlamelar) organizados a partir das interações de ligações não covalentes (LINS et al., 2019; MEILI et al., 2019; SILVA; DUARTE; MEILI, 2021)

A descoberta dos HDLs de ocorrência natural data de 1840, com origem em formações metamórficas de ocorrência rara. No entanto, também podem ocorrer a partir depósitos salinos em condições de baixa temperatura e pressão. A síntese desses materiais em laboratório é relativamente simples e de baixo custo, realizadas em condições controladas que permitem o isolamento de sólidos com alta pureza (CREPALDI; VALIM, 1998; CUNHA; FERREIRA; CONSTANTINO, 2010; SANTOS et al., 2020).

A obtenção de HDLs sintéticos teve início em 1930 com Feitknecht, que reagiu soluções diluídas de sais metálicos com base e, desde então, os pesquisadores têm descoberto gradualmente usos potenciais para o material. Nas últimas décadas, avanços significativos foram feitos nos métodos de síntese e na otimização das técnicas de caracterização. Esse crescimento busca atender a demanda por novos materiais multifuncionais que atuem em diversas áreas do conhecimento como, física, química, biologia, agricultura e medicina (BADREDDINE et al., 1999; CREPALDI; VALIM, 1998; CUNHA; FERREIRA; CONSTANTINO, 2010)

Notavelmente, os HDLs têm recebido atenção substancial devido ao seu grande potencial em aplicações tecnológicas considerando suas propriedades físico-químicas, tais como, composição, estabilidade térmica e mecânica, área superficial, capacidade de troca iônica e outras (BADREDDINE et al., 1999; CERMELJ et al., 2019; VANESSA et al., 2020).

De acordo com Gu et al., (2018), os HDLs exibem características notáveis, como: a) a existência de vários cátions metálicos alternativos, que permite que as variações nas composições químicas das camadas lamelares sejam controladas com precisão; b) os ânions interlamelares podem ser facilmente substituídos, o que pode contribuir para o aumento da capacidade de troca aniônica; c) a disposição em camadas permite o ajuste

de sua dimensão e distribuição em uma ampla faixa por intercalação de ânions adequados e d) os HDL possuem um efeito de memória único que lhe confere a capacidade de restauração da estrutura lamelar.

Devido à sua flexibilidade composicional e as propriedades citadas, os HDLs possuem aplicações amplas e estão presentes nos mais diversos setores industriais, atuando como adsorventes na purificação ambiental (BOUKHALFA; BOUTAHALA; DJEBRI, 2017; MEILI et al., 2019), materiais retardadores de chama (DOMINGUINI et al., 2014), inibidores de corrosão (BENDINELLI et al., 2014), materiais de troca iônica (CREPALDI; PAVAN; VALIM, 1999), agentes carreadores de drogas (KHAN; LEI; NORQUIST, 2001) e catalisadores (HÁJEK et al., 2015; HERNÁNDEZ et al., 2020).

Para muitas dessas aplicações, a composição, a morfologia e as características estruturais dos HDLs são parâmetros importantes na escolha do processo em que os sólidos serão empregados. Por exemplo, características como áreas superficiais, diâmetro de poros maiores (aproximadamente entre 75 e 300 Å) e cristalinidade são aspectos relevantes para a eficiência de processo de adsorção. Enquanto que a composição e aumento da basicidade, área superficial e número de poros modificados por processos de tratamentos térmicos (calcinação) são propriedades preferíveis aos processos catalíticos (REICHLE, 1986).

A capacidade de troca iônica e a intercalação de camadas iônicas possibilitam aplicações a uma gama extensiva como, agentes carreadores de drogas, adsorventes e outros (DING; ALPAY, 2000; YAMAMOTO et al., 1995).

A presença de hidroxilas em sua composição é forma útil em aplicações específicas, como o tratamento de efluentes oleosos e/ou contendo diferentes poluentes orgânicos. Aplicações em eletroquímicas também se relacionam com a composição de cátions e/ou ânions específicos com propriedades eletroativas (SANTOS et al., 2020; WANG et al., 2005).

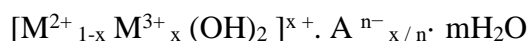
Assim, notavelmente os aspectos físico-químicos HDLs direcionam suas aplicações e devido às características de modificação e funcionalização têm atraído atenção significativa de muitos pesquisadores. A formação e evolução das propriedades estruturais e morfológicas podem ser acompanhadas por meio de técnicas de caracterizações, as mais comuns são: Difração de Raios - X (DRX); Análise Termogravimétrica (TG/DTG); Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), adsorção de nitrogênio, indicadores Hammett (H_{L}) e dessorção

programada de CO₂ (CO₂-TPD) (ARZAMENDI et al., 2008; SANKARANARAYANAN; ANTONYRAJ; KANNAN, 2012; SANTOS et al., 2020).

3.2 Estrutura dos HDLs

Os HDLs são originalmente compostos por dois cátions metálicos (divalentes e trivalentes) que formam uma dupla camada lamelar, sendo a região interlamelar preenchida essencialmente por moléculas de água e ânions (LINS et al., 2019; MEILI et al., 2019; SANTOS et al., 2020).

A fórmula geral é dada por:

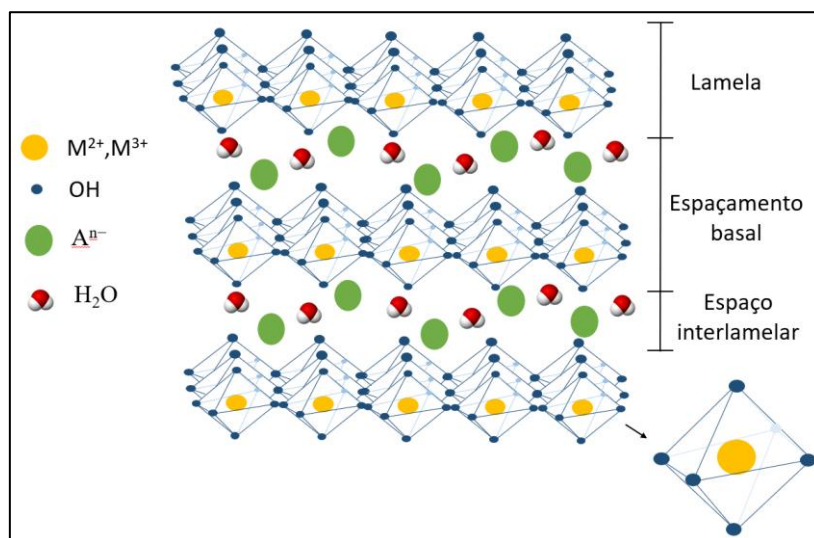


Onde M²⁺ é um metal divalente, M³⁺ é um metal trivalente, Aⁿ⁻ é o ânion intercalado com carga n- e x representa a razão M³⁺/(M²⁺ + M³⁺) podendo variar entre 0,1 a 0,5, embora haja indicações que as fases puras de HDL se formam apenas para valores de x na faixa de 0,20 a 0,34 e fora desse intervalo são produzidos hidróxidos metálicos individuais ou sais dos metais. Para a formação do HDL ainda é requerida razão de M²⁺/M³⁺ variando no intervalo de 1 a 6 (HÁJEK et al., 2018; NAVAJAS et al., 2018; VACCARI, 1999).

Estruturalmente, os HDLs derivam da argila mineral do tipo brucita de fórmula Mg(OH)₂. Na formação do HDL tendo como base a brucita, uma fração do cátion divalente (M²⁺) é substituída isomorficamente por um metal trivalente (M³⁺), originando uma carga residual positiva nas lamelas. Essa carga residual positiva é compensada pela água e ânions que preenchem a região interlamelar promovendo o empilhamento das lamelas e dando origem à estrutura do HDL (HINCAPIÉ; LÓPEZ; MORENO, 2018).

Na lamela, os cátions M²⁺ e M³⁺ são distribuídos de maneira uniforme nas camadas de hidróxido e são acomodados nos centros de uma estrutura octaédrica (CREPALDI; VALIM, 1998; VACCARI, 1999). Uma representação esquemática da estrutura do HDL é mostrada na Figura 1.

Figura 1: Representação esquemática da estrutura dos HDLs



Fonte: Autora, 2023.

A estabilização da estrutura do HDL é possível devido a forças de atração eletrostática existentes entre as lamelas (força positiva) e os ânions interlamelares (força negativa). Por isso, a razão de M^{2+}/M^{3+} define a densidade da carga das lamelas e, conseqüentemente, a quantidade de ânions entre as lamelas. As células unitárias podem ser hexagonais ou ortorrômbicas, neste último caso a proporção de M^{2+}/M^{3+} seria igual a 1. Essa relação tem impacto significativo nas propriedades físicas e químicas do material, como cristalinidade e capacidade de troca iônica (CUNHA; FERREIRA; CONSTANTINO, 2010; CREPALDI, VALIM, 1998).

Uma grande variedade de HDLs podem ser preparados a partir uma ampla combinação de cátions metálicos e dos ânions interlamelares, porém é requerido que os cátions metálicos apresentem estrutura octaédrica com raios atômicos, preferencialmente, situados na faixa de 0,50-0,74 Å para conferir maior estabilidade a estrutura. Para as espécies aniônicas também é requerida uma faixa de raios atômicos de 3 a 50 Å, com ânions orgânicos e inorgânicos. Considerando os ânions inorgânicos, existe uma ordem de interação com a camada lamelar que facilita a intercalação dessas espécies, dada a seguir: $CO_3^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$. (CUNHA; FERREIRA; CONSTANTINO, 2010; LUKASHIN et al., 2004; MIYATA, 1983).

A extensa variedade de espécies aniônicas que podem ser intercaladas, confere ao HDL importantes aplicações tecnológicas potenciais em diversas áreas de conhecimento, citadas anteriormente, e daí derivam seu uso como trocadores aniônicos, adsorventes, catalisadores, suportes de catalisadores, agentes de entrega de medicamentos, nas sínteses

de materiais cerâmicos avançados e nas preparações de eletrodos modificados (BADREDDINE et al., 1999; CUNHA; FERREIRA; CONSTANTINO, 2010; HINCAPIÉ; LÓPEZ; MORENO, 2018).

No Quadro 1 são apresentados os possíveis cátions, que por atenderem a critérios estruturais, podem ser utilizados na síntese de HDLs e os possíveis ânions que podem ocupar o domínio interlamelar:

Quadro 1: Composição de metais e ânions para produzir HDLs

Cátions metálicos	Cátions bivalentes	Mg, Ni, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ca, Li**, Cd
	(M ²⁺)	
	Cátions trivalentes	Al, Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Sc, Ga, Ti, La, V, Sb, Y, In, Zr*
	(M ³⁺)	
Ânions interlamelares	Espécies aniônicas	Haletos (F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻) Oxo-ânions (CO ²⁻ ₃ , NO ⁻ ₃ , SO ²⁻ ₄ , CrO ²⁻ ₄ ...) Ânions complexos ([Fe(CN) ₆] ⁴⁻ , [NiCl ₄] ²⁻ ...) Polioxo-metalatos (V ₁₀ O ⁶⁻ ₂₈ , Mo ₇ O ⁶⁻ ₂₄ ...) Ânions orgânicos (alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas...)

*tetraivalente, **monovalente

Fonte: Adaptado de Crepaldi et al., 1998.

3.3 Principais métodos de síntese

Os métodos para sintetizar os HDLs se diferenciam em diretos e indiretos. Nos métodos diretos, soluções de metais e ânions são usados para formar a estrutura dos HDLs, nestes grupos estão presentes os métodos de coprecipitação, síntese hidrotérmica, síntese eletroquímica, hidrólise induzida e método sol-gel. Já no caso da síntese indireta, os novos HDLs são formados a partir da substituição do ânion da camada interlamelar de um HDL precursor, e podem ser divididos em métodos de: a) troca iônica em solução; b) troca iônica com protonação do ânion interlamelar do precursor e c) regeneração do precursor calcinado. Há ainda métodos novos alternativos, como o método de síntese empregando técnicas mecanoquímica (IWASAKI et al., 2012); técnica topoquímica (MA et al., 2007, 2010) e técnica de ablação a laser (HUR et al., 2010). O Quadro 2 apresenta um resumo dos principais métodos de síntese e suas características.

Quadro 2: Características dos principais métodos de síntese empregados na produção dos HDLs

Método	Reagentes	Descrição	Referências
Precipitação pH variável	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O, Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, NaOH e Na ₂ CO ₃	Adição da solução de metais a uma solução contendo NaOH e o ânion se ser intercalado.	(CAPEK et al., 2013)
Precipitação pH constante	Mg(Cl ₂).6H ₂ O Fe(Cl ₃).6H ₂ O NaOH	Adição simultânea da solução dos sais contendo os cátions e da solução alcalina contendo o ânion a ser intercalado.	(SILVA; DUARTE; MEILI, 2021)
Hidrotérmico	Zn(Cl ₂).6H ₂ O Fe(Cl ₃).6H ₂ O NaOH	Reações ocorrem autoclaves sob elevada pressão e temperatura.	(SILVA; DUARTE; MEILI, 2021)
Sol – gel	Solução alcoólica de etóxido de magnésio, HCl, solução alcoólica de tri-sec-butóxido de alumínio.	Reação ocorre com o aquecimento da mistura em refluxo até a formação do gel	(LOPEZ et al., 1996)
Hidrólise ureia	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O, Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, Ureia	Reação ocorre com o aquecimento da mistura de ureia (sol) e da solução de sais de alumínio e magnésio até a hidrólise da ureia e liberação de íons hidroxila (OH ⁻) e carbonato (CO ₃ ²⁻).	(ZENG et al., 2009)

Fonte: Autora, 2023.

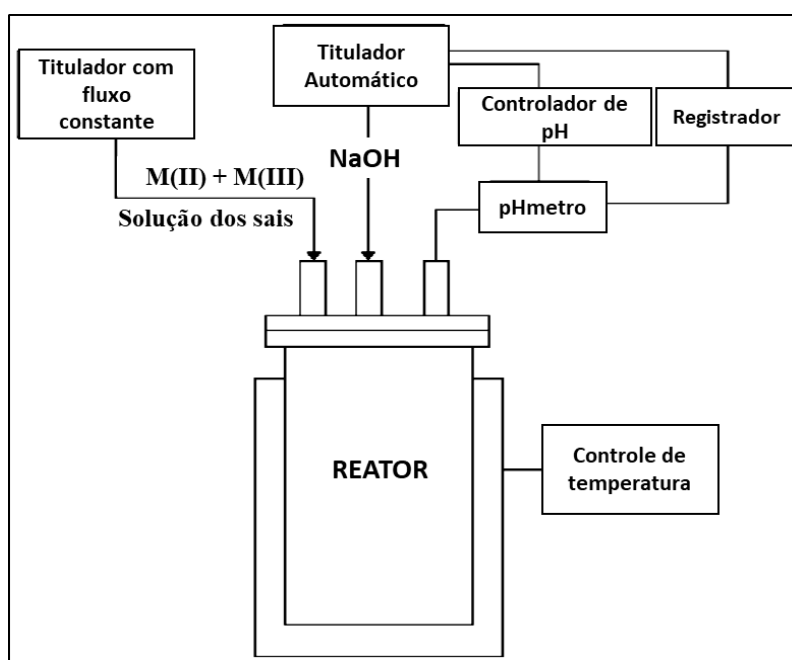
O método de coprecipitação (ou método sal-base ou método de titulação) é o mais empregado nas preparações do HDLs. Neste método são utilizadas duas soluções; uma contendo os cátions divalentes e trivalentes e outra contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. O método apresenta duas vias metodológicas possíveis: coprecipitação a pH constante e a pH variável. A síntese a pH constante ocorre quando as duas soluções são

adicionadas concomitantemente, enquanto que a pH variável a solução de cátions é titulada sobre a solução alcalina até atingir o pH desejado (CREPALDI; VALIM, 1998; SANTOS et al., 2020; VACCARI, 1999).

O método de coprecipitação a pH variável apresenta como vantagem a possibilidade de controle das condições para alcançar a homogeneidade desejada. A técnica pode requerer o uso de reatores ou tanques agitados, também chamados de STR (*Stirred Tank Reactors*), composto basicamente por um tanque cilíndrico equipado com aparatos e equipamentos auxiliares para o controle de temperatura, controle de fluxo de entrada de reagentes, controle de pH e controle de velocidade, contendo geralmente chicanas, tubos de alimentação e drenagem e um ou mais impelidores acoplado a um motor responsável pela agitação da mistura. Assim a técnica permite que seja realizado um rigoroso controle das variáveis de processo (variáveis mecânicas) que proporcionam maior homogeneidade dos materiais obtidos e a maior versatilidade, quanto ao controle das condições reacionais (CREPALDI; VALIM, 1998; PEITER et al., 2020).

A Figura 2 mostra um arranjo convencional aplicado a reatores agitados para preparação dos HDLs por coprecipitação a pH constante; para a técnica a pH variável de adição é feito apenas de uma das soluções, já que a outra se encontra inicialmente dentro do reator.

Figura 2: Aparato experimental para a síntese dos HDLs pelo método de coprecipitação



Fonte: CREPALDI; VALIM, 1998.

Para alcançar compostos com boa organização estrutural e pureza de fase, a depender do método de síntese escolhido, pode ainda ser requerido um tratamento hidrotérmico adicional que tem como objetivo conferir melhor cristalinidade ao precipitado formado, pois apesar da diversidade técnicas de síntese existentes para produzir os HDLs, é difícil formar uma argila com alta pureza de fase e sem contaminações (SANTOS et al., 2020).

3.4 Variáveis de processo para as sínteses dos HDLs

A escolha do processo de sínteses dos HDLs é crucial na determinação das características morfológicas e estruturais das argilas, tais como cristalinidade, porosidade, área superficial e outras; e um importante fator de estabilização da sua estrutura laminar (MILAGRES, 2015).

Sobre o estudo e padronização da síntese dos HDLs, vários trabalhos detalham a influência dos efeitos das variáveis químicas na qualidade dos sólidos gerados, geralmente as condições controladas durante a reação são: proporções de cátions trivalente e divalentes, velocidade de adição de uma solução sobre a outra, temperatura da mistura, pH de precipitação e grau de agitação (normalmente vigorosa)(SANTOS; CORRÊA, 2011)).

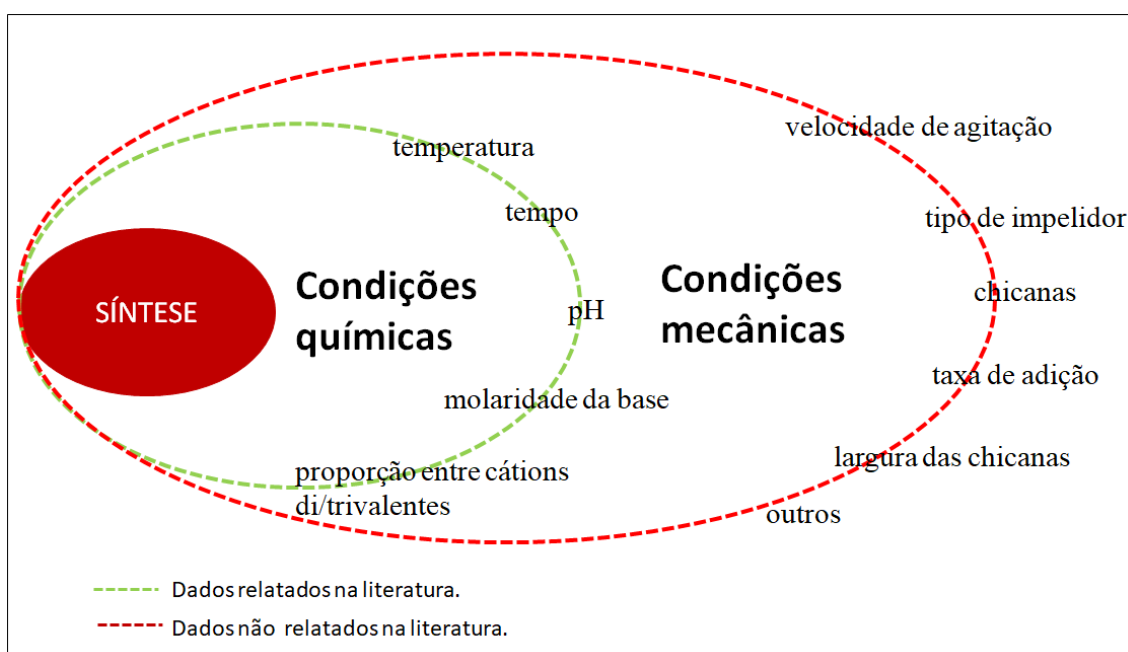
No entanto, ainda não há na literatura dados disponíveis sobre a influência dos parâmetros de mistura e geometria dos reatores sobre as propriedades morfológicas e estruturais do material gerado. A obtenção dessas características está diretamente associada ao processo de síntese desse material (MILAGRES, 2015). Por isso a padronização das condições reacionais (variáveis químicas e mecânicas) é determinante para melhorar as características físico-químicas dos HDLs.

Os dados na literatura relativos as influências das variáveis de processo na produção dos HDLs são escassos e alguns autores limitam-se a citar a velocidade empregadas nos processos de síntese dos HDLs, mas sem discutir sua relevância para no processo de mistura.

No entanto, o estudo de Sun; Neuperger; Dey, (2015) já sinalizavam a necessidade de ampliar o estudo das condições reacionais com a inclusão de outros parametro importantes, como taxa de agitação e taxa de adição dos reagentes, que são fáceis de controlar mas que seus efeitos no processo de síntese do HDL ainda não haviam sido sistematicamente estudados.

Nesse sentido, se faz necessário complementar as informações que faltam na literatura relativo à parte de estruturação do reator batelada para a síntese dos HDLs. Uma vez que, acredita-se que as variáveis mecânicas, assim como as variáveis químicas, podem justificar as suas características estruturais e morfológicas, baseando-se em critérios teóricos do efeito de agitação e mistura do fluido racional. A Figura 3 reúne as variáveis (químicas e mecânicas) passíveis de controle no processo de síntese por coprecipitação dos HDLs.

Figura 3: Variáveis químicas e mecânicas passíveis de controle no processo de síntese dos HDLs via método de coprecipitação



Fonte: Autora, 2023.

A Tabela 1 apresenta um conjunto de dados que integram as informações levantadas sobre algumas das variáveis de processo que foram citadas em estudos científicos. Cabe ressaltar que embora os autores tenham citado as condições utilizadas na etapa de síntese dos HDLs, nenhum destes trabalhos detalhou a importância ou influência destas variáveis no processo de produção dos HDLs, apenas as referenciou.

Tabela 1: Levantamento de variáveis de processo aplicadas à produção de HDLs

Tempo de agitação (h)	Referência	Velocidade de agitação (rpm)	Referência	Taxa de adição de reagentes (mL/min)	Referência
1	(HÁJEK et al., 2015)	200	(TEIXEIRA et al., 2014)	7,5	(HÁJEK et al., 2015)
24	(HÁJEK et al., 2018)	200*	(MODROGAN et al., 2020)	1	(DI SERIO et al., 2006)
20	(TEIXEIRA et al., 2014)	400	(SAEGHER et al., 2020)	1	(SANKARANARAYANAN; ANTONYRAJ; KANNAN, 2012)
18	(VELOSO et al., 2008)	700	(CERMELJ et al., 2019)	60	(BÁLSAMO et al., 2019)
4	(BÁLSAMO et al., 2019)	1200	(THITE; GIRIPUNJE, 2019)	1–0.3	(HSU; WU; NGUYEN, 2019)
3	(CANTRELL et al., 2005)	1300	(HÁJEK et al., 2015)	4	(PÉREZ et al., 2004)
1	(CAPEK et al., 2013)	1400	(WANG et al., 2017)		(KUŚTROWSKI et al., 2006)
18*	(CERMELJ et al., 2019)				
12	(MODROGAN et al., 2020)				
2*	(DI COSIMO et al., 1998)				
24	(FATIMAH; RUBIYANTO; NUGRAHA, 2018)				
48	(GAO et al., 2010)				
24	(HINCAPIÉ; LÓPEZ; MORENO, 2018)				
20	(LIMMANEE et al., 2013)				
24	(MA et al., 2016)				
36	(MONTANARI et al., 2010)				

Fonte: Autora, 2023.

*Variáveis selecionadas para estudo.

Dada a importância das variáveis mecânicas mencionados no texto e a ausência desses relatos na literatura, os processos tópicos abordam os principais parâmetros passíveis de controle em reatores de tanque agitado. A partir da teoria clássica do processo de agitação e mistura, com base nos fenômenos de transferência de massa, energia e potência, os referentes teóricos descritos foram relacionados à produção dos HDLs.

3.4.1 Estudo da geometria dos reatores aplicado à síntese de HDLs

As operações em tanques agitados são fundamentais em processo de transferência de massa, calor e energia associada às transformações físicas e químicas que ocorrem durante sua operação. A aplicação dessa teoria auxilia na compressão dos fenômenos envolvidos no processo de agitação e mistura. As operações de mistura acionada por agitação, em tanques agitados, são amplamente utilizadas em indústrias de processos, sendo aplicáveis em diversos tipos de operações como: cristalização, extração líquido-líquido, lixiviação, reações catalíticas heterogêneas, fermentação, dentre outras (PEITER et al., 2020; SAHU et al., 1999).

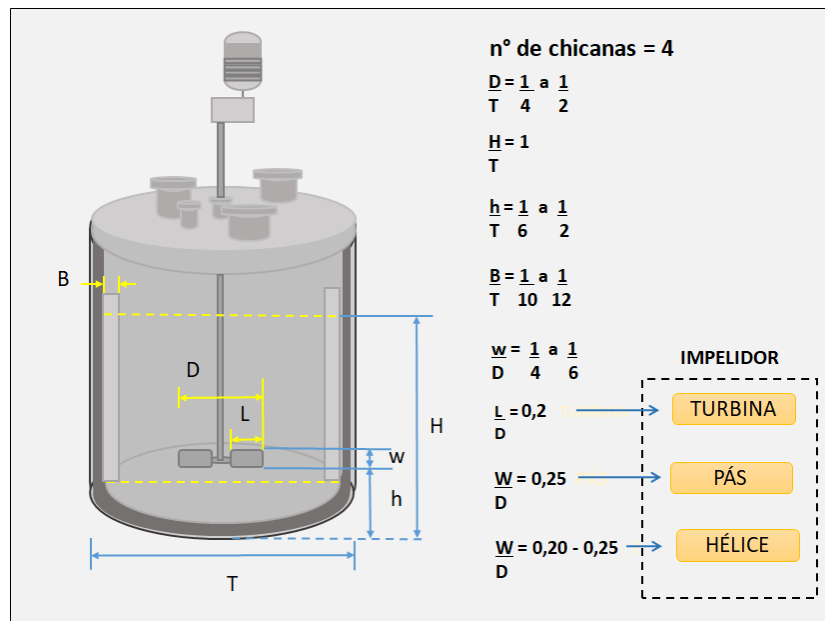
A otimização dos processos é fundamental para o delineamento dos projetos industriais que se caracterizam pelo atendimento simultâneo da qualidade do produto, da capacidade e eficiência dos equipamentos e da redução dos custos operacionais. Por isso, a otimização dos processos através de melhorias nos equipamentos é fundamental para evitar zonas estagnadas, regiões de baixa homogeneidade e aumento do tempo de processo. Em decorrência disso, durante a elaboração do projeto é fundamental que as propriedades dos produtos e do processo sejam cuidadosamente analisadas, afim de que o projeto do agitador e seus componentes contemplem todas as características dos produtos desejados (CIDES et al., 2015, CACHONI 2018).

A diversidade de variáveis que compõe os sistemas mecânico de tanques agitados proporciona um grande número de possibilidades para resolver a necessidade dos problemas de mistura, os formatos dos componentes diferem para cada tipo de aplicação sendo a interação desses elementos crucial para a homogeneidade da mistura (PEITER et al., 2020).

Um dos primeiros critérios de projetos a serem analisados são as dimensões padrão dos reatores mecanicamente agitados. As dimensões características do sistema de agitação são: B = largura da chicana, h = espaço entre o agitador e o fundo do tanque, D = diâmetro do agitador, H = altura de líquido em relação ao fundo do tanque, L =

comprimento da pá do agitador (caso de turbinas), T = diâmetro interno do tanque e w = largura do agitador, conforme Figura 4. No entanto, as relações geométricas entre as diversas partes do tanque variam em função da aplicação desejada e das características do fluido envolvidos.

Figura 4: Dimensões padrão do sistema de agitação



Fonte: Junior, 2012.

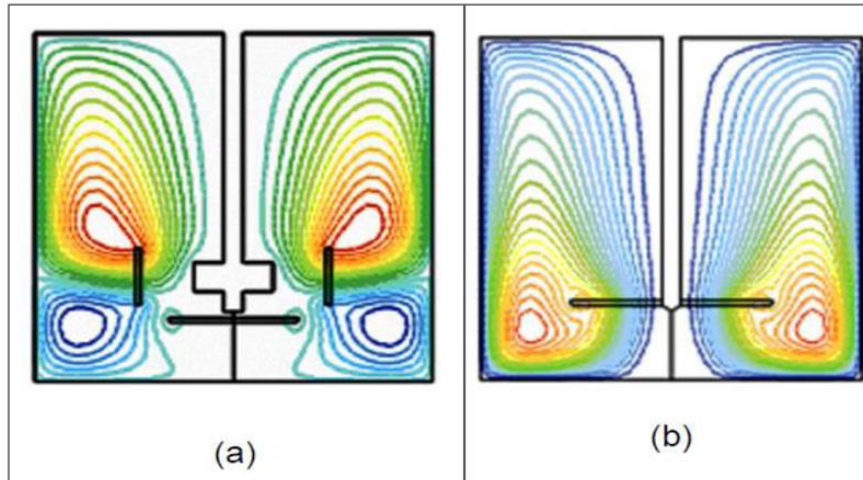
Nos tanques agitados a energia ao sistema é fornecida através dos impelidores, que devem ser escolhidos com base nas características do fluido, geometria do vaso e da posição relativa de todos os componentes do sistema de agitação. O grau de agitação (rpm) é o processo que diminui a heterogeneidade de um sistema, enquanto os impelidores são os responsáveis diretos pela maneira com que o líquido percorre determinados caminhos dentro do recipiente, considerando principalmente a viscosidade do fluido e, em menor grau, o tamanho do tanque. (BATTAGLINI, 1998; CACHONI 2018).

Os impelidores convencionais podem ser classificados, quanto ao movimento que imprimem ao fluido em agitação (radiais ou axiais) e quanto à forma (hélice, pás, turbina, dentre outros).

Quanto ao comportamento do fluido no reator, no escoamento axial o líquido percorre um caminho paralelo à direção do eixo do agitador, enquanto que no escoamento

radial o fluido se desloca perpendicularmente à direção do eixo do agitador (Figura 5) (CUBAS, 2004; CACHONI 2018).

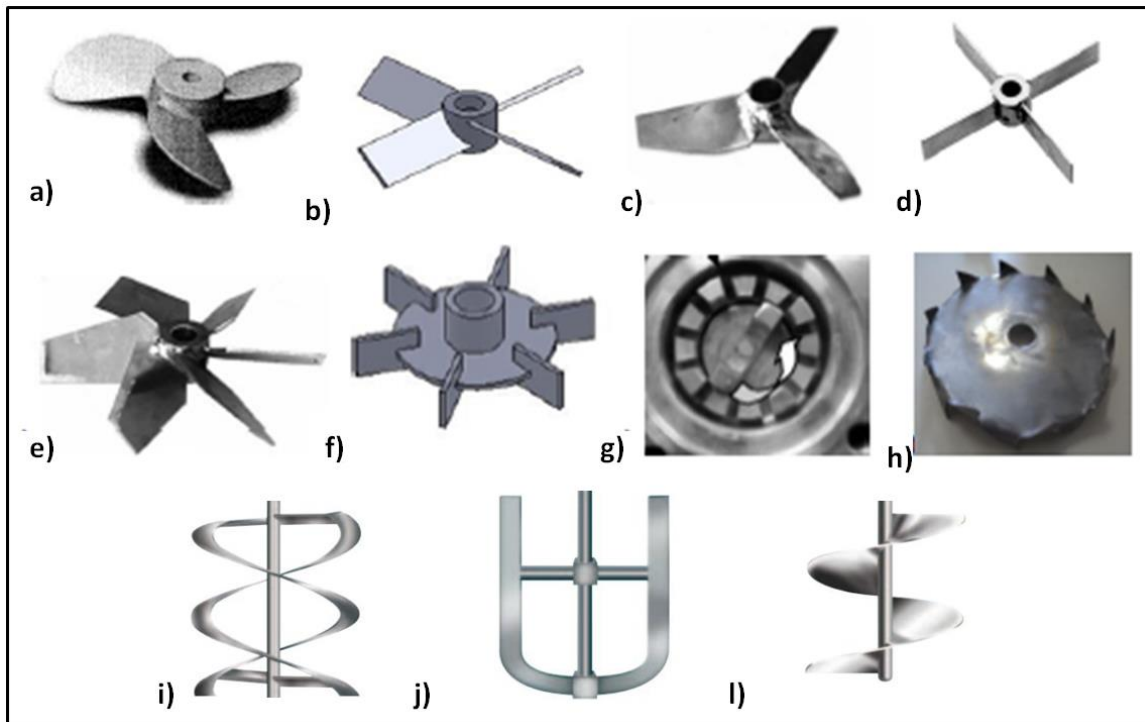
Figura 5: Perfis de fluxo dos impelidores: a) radial e b) axial



Fonte: Joaquim Junior et al., 2007.

Quanto à escolha do tipo e forma do impelidor, a escolha deve ser determinada de acordo com as características físico-químicas do fluido, uma vez que a atuação dos impelidores está relacionada às forças de superfícies e às forças viscosas. Nesse sentido, a capacidade de bombeamento e forças superficiais de cisalhamento geradas por um dado impelidor figuram como importantes parâmetros de escolha de processo de mistura. O bombeamento é definido como a quantidade de material descarregado pelo impelidor, sendo a vazão volumétrica proporcional à velocidade de rotação e ao cubo do diâmetro do impelidor. Enquanto a ação de cisalhamento corresponde à intensidade dos gradientes locais de velocidade geradas pelo impelidor, sendo o gradiente de velocidade proporcional a velocidade de rotação. Logo, a ação cisalhante aumenta quando a velocidade do giro do impelidor aumenta e logicamente, em regiões mais afastadas do impelidor as tensões cisalhantes são menores. Apesar das duas forças atuarem no processo de mistura, a relação de interdependência entre elas é complexa, geralmente a escolha do impelidor deve ser realizada priorizando uma delas (CUBAS, 2004; JOAQUIM JUNIOR, et al, 2007; CACHONI 2018). A Figura 6 apresenta os tipos de geometria de impelidores mais comuns.

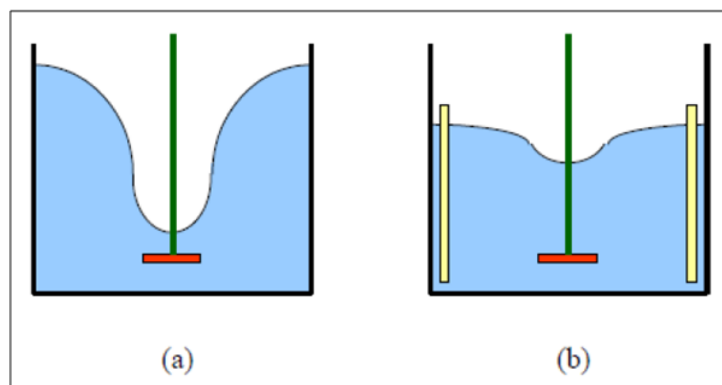
Figura 6: Impelidores: a) naval, b) pá inclinada, c) alta eficiência, d) pá reta, e) rushton, f) pá de ponta, g) moinho de colóide, h) disco de Cawles, i) dupla hélice, j) âncora e l) hélice



Fonte: Fasano et al., 1994; Nazário, 2014.

Outro fator que interfere no perfil de fluxo dentro do reator é a presença de chicanas, que são definidas como placas retangulares situadas nas laterais internas do tanque posicionadas no caminho dos fluxos tangenciais gerados por um impulsor, impedindo a rotação de corpo sólido (formação vórtices) e entrada de ar (Figura 7) (PAUL, ATIEMO-OBENG, KRESTE, 2004; PEITER, 2018).

Figura 7: Vórtice de um tanque agitado a) sem chicanas e b) com chicanas



Fonte: Gonzales, 2015.

A configuração padrão de chicanas consiste em quatro placas verticais com largura expressa como porcentagem do diâmetro do tanque: 8 a 10% (T/12 a T/10). Em sistemas sólido-líquido pode ser utilizado um pequeno espaçamento entre os defletores e a parede do tanque (1,5% de T) para minimizar as zonas mortas. São utilizados em misturas transitórias e turbulentas (PAUL, ATIEMO-OBENG, KRESTE, 2004; PEITER, 2018).

3.5 Aplicações na área de catálise

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) têm se destacado na área da catálise, pois vem apresentando desempenho promissor para a produção de biodiesel, devido as propriedades ajustáveis e periódicas de acordo com a carga de metais que compõem sua estrutura, sendo essa uma das principais características distintiva em relação a outros tipos de catalisadores heterogêneos (BÁLSAMO et al., 2019; NAVAJAS et al., 2018). Dentre essas características, as de maiores relevâncias incluem uma basicidade modificável e uma área superficial adequada, que são resultados do processo de tratamento térmico (calcinação) e do tipo, proporção e valência dos metais (cátions tri e bivalentes) que compõem sua estrutura (BÁLSAMO et al., 2019; NAVAJAS et al., 2018; SHUMAKER et al., 2007).

Para produzir os catalisadores e empregá-los na reação de transesterificação visando a produção de biodiesel, deve-se primeiramente realizar o processo calcinação que funciona como uma etapa de ativação do catalisador óxido misto/HDL. A calcinação dos HDLs desencadeia a reorganização da estrutura em altas temperatura, o que provoca a transferência dos cátions trivalente dos sítios octaédricos para os sítios tetraédricos, promovendo a substituição isomórfica dos cátions dimetálicos nos óxidos mistos. Esse rearranjo gera um excesso de carga positiva na estrutura que é compensada com a geração de dois tipos de defeitos resultantes dessa incorporação: vacâncias catiônicas e/ou inclusão de oxigênio intersticial na estrutura, formando os óxidos metálicos correspondentes (BALSAMO et al., 2017; CAPEK et al., 2013; GUPTA; AGARWAL; DALAI, 2020; XIE; PENG; CHEN, 2006).

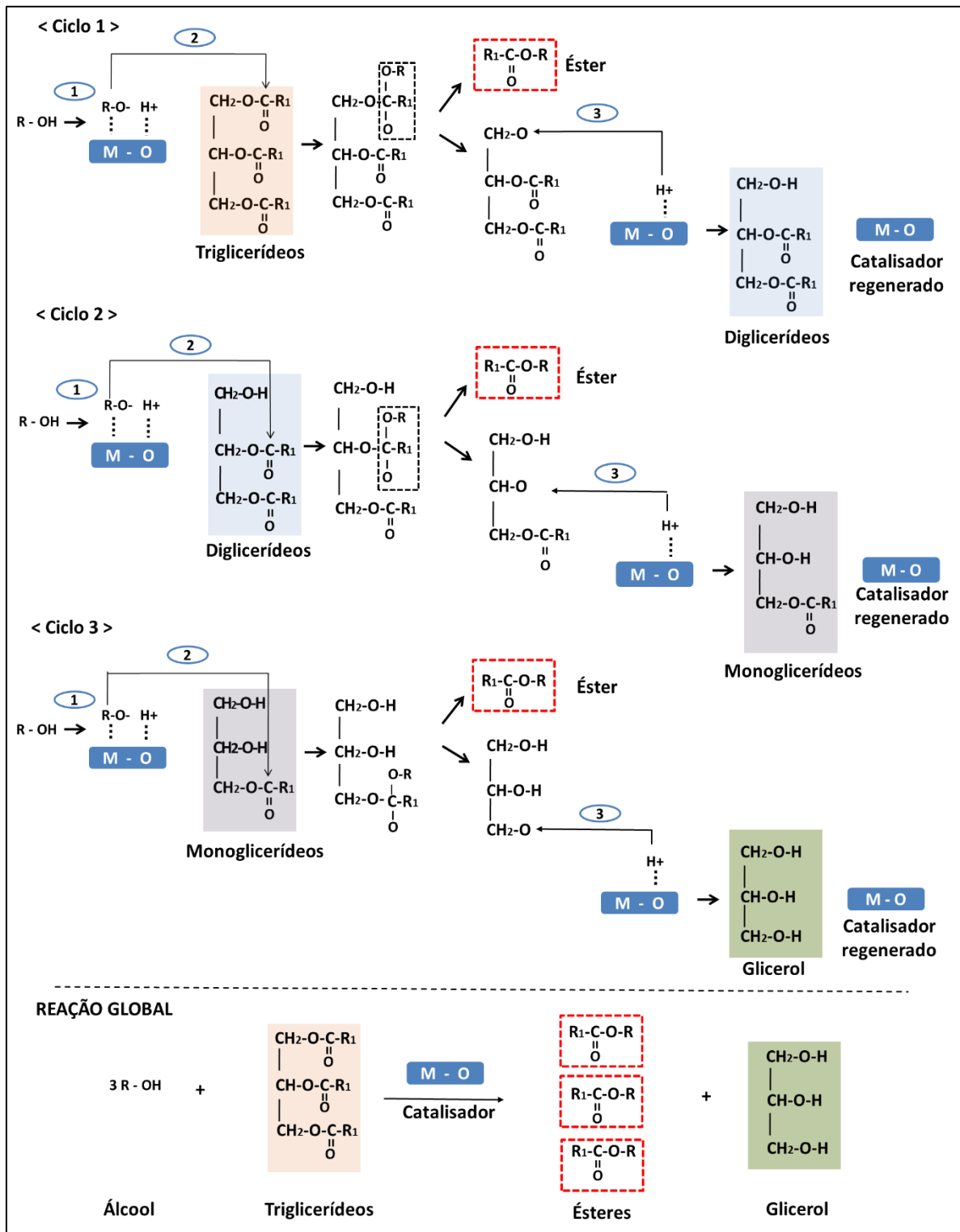
É possível inferir então, que as propriedades básicas dos óxidos mistos dependem mutuamente da composição do seu precursor e da temperatura de calcinação, além de outras variáveis estruturais. Nos estudos de Ma et al.,(2016) sugeriu-se que uma

quantidade de microporos formadas após calcinação do HDL de Mg – Al forneceu os locais básicos para a reação de transesterificação e que parâmetros como área específica e tamanho do poro foram determinantes para o bom desempenho do catalisador.

A reação de transesterificação catalisada por óxidos mistos/HDL se desenvolve em pontos específicos da superfície do catalisador sólido, denominados sítios catalíticos, e quando ocorre a adsorção dos produtos em sua superfície a reação passa a ser controlada por transferência de massa. O biodiesel produzido por transesterificação, seja ela homogênea ou heterogênea, obedece a uma reação geral onde os triglicerídeos (óleos) são convertidos a ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol em uma reação reversível de três etapas na presença de um catalisador (PRADO et al., 2014; REYNAN-VILLANUEVA et al., 2019; SHUMAKER et al., 2007; ZHENG et al., 2020).

Kouzu et al., (2008) propuseram um mecanismo de transesterificação que contempla a etapa de inicialização do catalisador heterogêneo básico. Na reação apresentada na Figura 8, a passo 1 descreve a abstração do próton de um álcool pelos locais básicos para formar o ânion metóxido. Na etapa 2, o ânion metóxido ataca o carbono carbonil em uma molécula do triglicerídeo para formar um intermediário alcoxicarbonil que se decompõem em duas moléculas: éster e diglicerídeos. Por fim, na etapa 3 o oxigênio do ânion diglicerídeo ataca o próton ligado à base, regenerando-a. A partir daí uma nova série de reações se inicia com o diglicerídeos (ciclo 2), e este ciclo também realiza os passos 1,2 e 3 para a formação de um monoglicerídeo, que passa para o ciclo 3 e novamente pelas etapas 1,2 e 3 até a formação final do biodiesel e do glicerol.

Figura 8: Reação de transesterificação em etapas e ciclos para produção de biodiesel



Fonte: Autora, 2023.

O desenvolvimento dos HDLs para aplicações como catalisador é relatado em diversos trabalhos e em geral esses estudos abordam os aspectos relacionados a composição química, estruturais, texturais e básicos dos óxidos mistos com atenção ao

papel da basicidade, da área superficial específica, do tamanho de cristalito e da composição desses compostos, uma vez que essas características podem apresentar influência na reação de transesterificação (HÁJEK et al., 2018; INACIO; FORANO; BESSE, 2001; VACCARI, 1999). Assim, a interação dessas variáveis pode produzir diferentes aspectos estruturais e morfológicos no catalisador.

Em um trabalho sobre a produção de biodiesel de soja, Shumaker et al., (2008) confirmaram, através de estudos de Micrografias Eletrônicas de Varredura (MEV) dos HDLs de Li - Al, que as variáveis de preparação têm influência significativa na morfologia desses materiais. Utilizando o método de coprecipitação e empregando proporções diferentes de reagentes, os autores produziram HDLs com características distintas, um caracterizado por aglomerados compactos de grãos não porosos e outro caracterizado por plaquetas, onde muitas eram hexagonais.

Sankaranarayanan; Antonyraj; Kannan, (2012) realizaram a síntese por coprecipitação de Ca-Al, Co-Al, Li-Al, Mg-Al, Ni-Al e Zn-Al/HDLs para a produção de biodiesel de girassol. Dentre os catalisadores, o óxido de Ca-Al/HDL apresentou maior atividade (90%), os demais não exibiram atividade catalítica significativa mesmo apresentando altas áreas superficiais. Os autores relacionaram a atividade catalítica à basicidade dos catalisadores. Estudos de Hammet demonstraram que no óxido de CaAl-HDL existia a presença de locais básicos mais fortes com H_{-} na faixa de 11-15, enquanto os demais catalisadores mostraram H_{-} no intervalo de 7-11.

Xie; Peng; Chen, (2006) estudaram a atividade catalítica das hidrotalcites calcinadas com diferentes razões molares de Mg-Al de 2,0 a 4,0 mmol/g para a produção de biodiesel de soja. Os autores concluíram que a atividade catalítica para transesterificação foi substancialmente melhorada com o aumento do teor de Mg até 3,0 mmol/g; acima deste valor, houve uma diminuição da conversão. Eles correlacionaram essa variação diretamente à basicidade de Bronsted determinada pela titulação benzóica na presença de indicadores de Hammett, que demonstraram que a resistência básica dos sólidos variou de 9,3 a 15,0; tendo seu máximo com a hidrotalcita produzida com razão molar de 3,0 mmol/g onde foi possível observar uma conversão em ésteres de biodiesel de 67%.

Muitas pesquisas buscam também destacar a vantagens óxidos mistos/HDLs, tem sido relatada atividade catalítica mais alta em comparação com outros tipos de catalisadores heterogêneos formado apenas por um tipo de metal (CANTRELL et al., 2005; CAPEK et al., 2013; DI COSIMO et al., 1998).

Cantrell et al., (2005) em seus estudos, ao examinarem os catalisadores mistos formados por Mg-Al observou que os catalisadores mistos possuem atividade e seletividade maior que o MgO puro para a transesterificação do tributirato de gliceril, e concluíram que a menor atividade do MgO puro pode estar associada à sua baixa porosidade dificultando o acesso aos locais básicos do catalisador. Di Serio et al.,(2006) e Di Cosimo et al., (1998) também chegaram a conclusões semelhantes.

Outro ponto importante, é sobre o desenvolvimento de catalisadores heterogêneo com maior com maior tolerância à água e AGL encontrados em matérias-primas para a produção de biodiesel, como já discutido no tópico anterior. Algumas pesquisas realizadas com hidróxidos duplos lamelares (HDL) confirmam sua tolerância a estes possíveis contaminantes encontrados em óleos não refinados e em álcoois.

Um estudo realizado por Di Serio et al., (2006) avaliou a influência da presença de água no desempenho catalítico do HDL calcinado para a produção de biodiesel de soja na presença de altas concentrações de água (10.000 ppm) no óleo, a altas temperaturas. Os autores observaram que a atividade hidrotalcita Mg-AL calcinada não é afetada pelo excesso de água no sistema reacional, sendo assim possível reduzir custos associados o pré-tratamento de matérias-primas úmidas. No entanto, Yan; Salley; Ng (2009) , alerta que o mecanismo para a maior tolerância à água e AGL dos HDLs calcinados ainda não foi totalmente esclarecido.

A possibilidade da eliminação da lixiviação é outra característica relevante no uso desse tipo de catalisador. Hájek et al., (2018), ao estudarem a lixiviação dos óxidos mistos de Mg-Fe durante a transesterificação, constataram que a atividade catalítica mostrou-se relativamente estável, ao passo que quantidades insignificativas de Mg e Fe foram identificadas nos produtos líquidos (máximo de 1,1 % em peso do catalisador) e que não houve interferência no rendimento da reação.

No entanto, o custo da produção do biodiesel ainda é superior ao custo de produção do diesel fóssil, o que diminui sua competitividade. Por outro lado, os custos de processamento podem ser minimizados através das simplificações das operações unitárias de neutralização e contenção dos fluxos de água alcalinas geradas na etapa de purificação da reação homogênea do biodiesel (BÁLSAMO et al., 2019; DI SERIO et al., 2008; SINGH et al., 2019).

A etapa de purificação tem por objetivo a obtenção de produtos de alta pureza (biodiesel e glicerina) e a remoção de compostos indesejáveis (catalisador, glicerina residual, sabão e triglicerídeos não reagidos) por meio de sucessivos ciclos de lavagens e

separações que leva a formação de alta quantidade de sais e água. Muitas vezes, estas etapas demandam muito mais tempo do que a reação propriamente dita (BÁLSAMO et al., 2019; MAHLIA; SYAZMI, 2020).

Esse processamento a jusante na separação do produto impacta, portanto, no tempo final de produção, na geração de resíduos e também no rendimento final dos ésteres de biodiesel, uma vez que grande parte do biodiesel formado é perdido devido a formação da emulsão resultante da saponificação da reação (hidrólise dos ésteres e formação dos correspondentes carboxilatos metálicos) (DI SERIO et al., 2008; SHUMAKER et al., 2007; YAN; SALLEY; NG, 2009).

Em geral, as transesterificações heterogêneas possuem etapas mais simples, como a filtração ou centrifugação para separação do catalisador e a purificação na maioria das vezes são inexistentes ou ocorrem em pequena extensão. Além disso, os catalisadores sólidos podem ser reciclados e reutilizados através de processo simples de regeneração, o que reduz seu custo e impacto ambiental (DI SERIO et al., 2006; LIMMANEE et al., 2013; MAHLIA; SYAZMI, 2020; REYNA-VILLANUEVA et al., 2019).

No entanto, Sankaranarayanan; Antonyraj; Kannan, (2012) alerta para a dificuldade de tornar a produção de biodiesel heterogênea economicamente viável. Para o autor, os principais gargalos são de conseguir produzir catalisadores competitivos que operem em condições análogas ou próximas das condições homogêneas e altamente ativos para as mais diversas fontes de triglicerídeos. Portanto, o estudo das variáveis operacionais da reação de transesterificação é fundamental para o desenvolvimento e difusão da catálise heterogênea.

A literatura aponta que a reação de transesterificação sofre os efeitos das variações químicas: tipo de álcool, proporções necessárias de álcool, tipo de catalisadores, quantidade de catalisador, temperatura e tempo da reação. A otimização desses fatores é importante durante o processo de produção de biodiesel, a fim de maximizar o rendimento de biodiesel, e, portanto, minimizar os custos operacionais da produção. O processo de otimização, pode ser aliado ao planejamento experimental e metodologia de superfície de resposta para determinar as condições favoráveis de operação, visando uma maior conversão de ésteres de forma a favorecer uma elevada taxa em rendimento da reação (BARRETO, 2010).

Reyna-Villanueva et al., (2019) realizaram o estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de girassol, empregando planejamento experimental com os parâmetros: concentração do catalisador (1,0, 2,5 e 4,0%) e razão óleo/metanol (1:4, 1:14 e 1:24),

tendo como variável de resposta o conteúdo de FAME, considerando o tempo de 60 min. Foi gerado um modelo de segunda ordem que considerou os efeitos lineares, quadráticos e de interação das variáveis. Os parâmetros otimizados para a reação química foram: proporção molar 1: 23 de óleo/metanol; 3,5 % em peso de catalisado; temperatura de 65 ° C por 1 h, resultando em uma conversão máxima de éster de 98,59% em peso.

Estudos paramétricos também foram investigados por Navajas et al., (2018) para a produção de biodiesel de girassol utilizando hidrotalcitas de Mg-Al reidratadas. Os autores observaram que em uma razão molar de fixa de óleo / metanol de 1: 12 por 24 h a conversão em ésteres aumentou de 51 % para 75 % quando a carga do catalisador aumentou de 2% para 6% em peso, respectivamente. Ao estudar a influência da razão molar, com os demais parâmetros fixos, observou rendimentos de 51%, 72% e 96% para razões óleo/metanol de 1: 12; 1: 24 e 1:48, respectivamente.

Diante do exposto, fica evidente que o desenvolvimento de alternativas para a produção de biodiesel é um importante aliado de aprimoramento do processo produtivos existentes. Os óxidos mistos/HDLs são uma alternativa promissora, uma vez que apresentam grande potencial para a aplicação na produção de biodiesel, simplificam o processo produtivo e permite características sintonizáveis via modificação da composição e métodos de sínteses. A Tabela 2 mostra uma perspectiva da diversidade de parâmetros empregados na produção de biodiesel empregando óxidos mistos.

Tabela 2: Produção de biodiesel e parâmetros reacionais

Catalisador	Matéria-prima (óleo)	Razão óleo/álcool	Quantidade de catalisador (%)	Condições reacionais	Conversão (%)	Referência
Mg-Al	Girassol	1:23	3,5	1h/65°C	98,6 ^e	(REYNA-VILLANUEVA et al., 2019)
Mg-Al	Óleo de cozinha ^a	1:6	1.5	2,5h/80°C	95,2 ^e	(MA et al., 2016)
Ma-Al	Colza ^b	1:24	4	8h/117°C	77	(CAPEK et al., 2013)
Mg-Al	Gorduras de aves ^b	1:30	10	2h/120°C /100psi	75	(LIU et al., 2007)
Mg-Al	Soja	1:15	7,5	9h/T _{reflux}	67	(XIE; PENG; CHEN, 2006)
Mg-Al	Girassol	1:48	2	24h/60°C	96	(NAVAJAS et al., 2018)
La-Mn	Soja ^b	1:12	3	1h/180°C ^c	99	(NASREEN et al., 2015)
Ca-Mg-Zn	Palmiste	1:20	6	3h/60°C	97,5 ^e	(LIMMANEE et al., 2013)
Ca-Al	Amendoim	1:4,9	5	5h/65°C	95	(SANKARANARAYANAN; ANTONYRAJ; KANNAN, 2012)
Ca-Al	Milho	1:4,9	5	5h/65°C	97	(SANKARANARAYANAN; ANTONYRAJ; KANNAN, 2012)
Ca-Al	Pinhão manso ^b	1:4,6	12	5h/65°C	95	(SANKARANARAYANAN; ANTONYRAJ; KANNAN, 2012)

Ca-Al	Rícino	1:10,1	5	5h/65°C	70	(SANKARANARAYANAN; ANTONYRAJ; KANNAN, 2012a)
Ca-Al	Girassol ^a	1:4,5	7	5h/65°C	95	(SANKARANARAYANAN; ANTONYRAJ; KANNAN, 2012a)
Li-AL	Soja ^b	1:15	1	2h/T _{reflux}	83,1	(SHUMAKER et al., 2008)
Li-AL	Soja ^b	1:15	2	2h/ T _{reflux}	94	(SHUMAKER et al., 2007)
Mg-Al	Colza ^b	1:24	4	8h/117	78	(HÁJEK et al., 2015)
Mg-Fe	Colza ^b	1:24	4	8h/120°C ^d	57 ^f	(HÁJEK et al., 2018)
Mg-Al-KF	Pinhão manso ^b	1:7	10	30 min/2.45 GHz/900W ^c	90 ^f	(FATIMAH; RUBIYANTO; NUGRAHA, 2018)
Mg-Al-KF	Pinhão manso ^b	1:7	10	3h/T _{refluxo}	95 ^f	(FATIMAH; RUBIYANTO; NUGRAHA, 2018)

Fonte: Autora, 2023.

^a óleo reutilizado

^b um óleo não refinado

^c transesterificação em autoclave

^d transesterificação assistida por micro-ondas

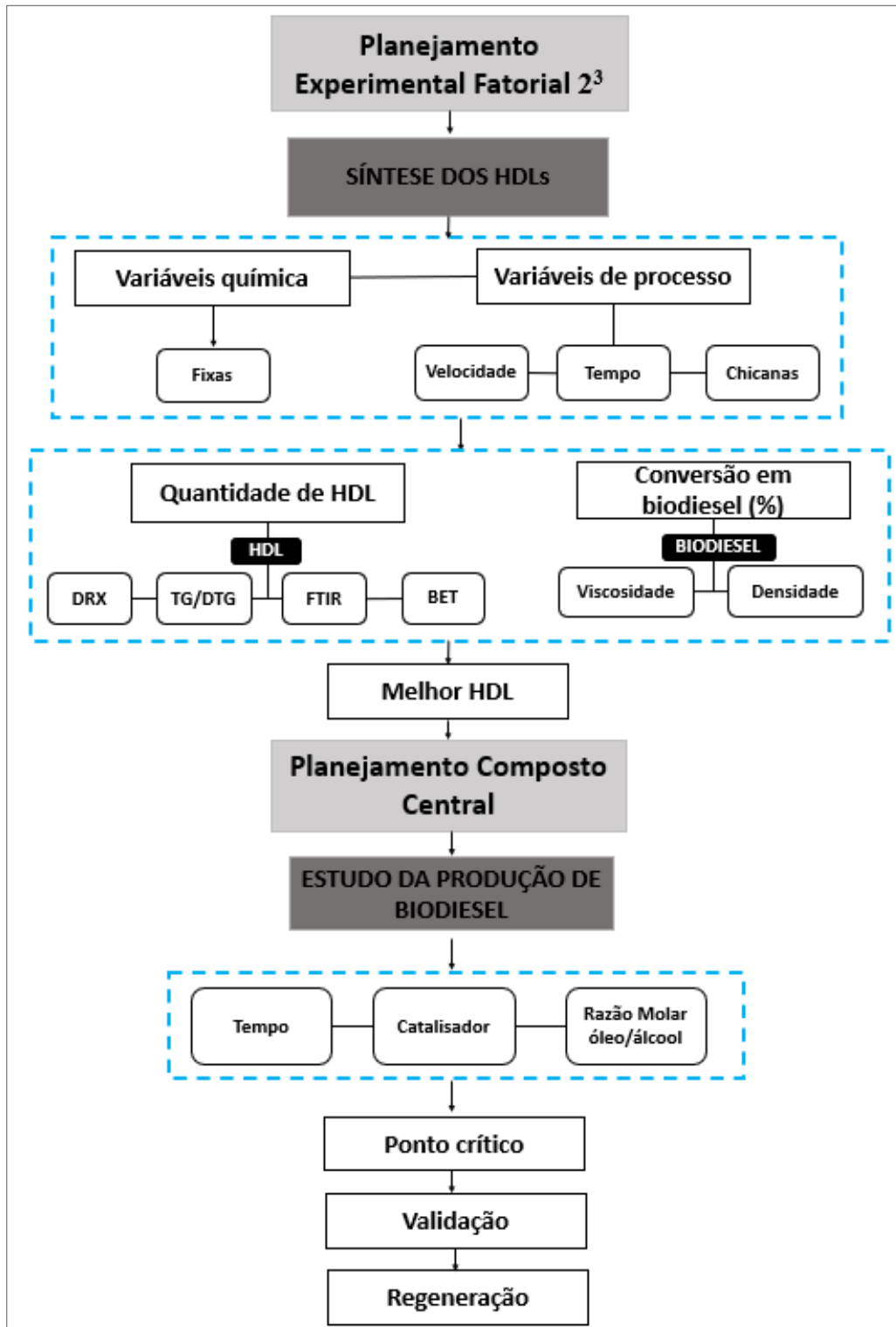
^e rendimento (em peso)

^f conversão aproximada

4. METODOLOGIA

A metodologia experimental segue o fluxograma da Figura 9:

Figura 9: Fluxograma da metodologia experimental



Fonte: Autora, 2023.

4.1 Síntese do HDLs

Para avaliar a influência das variáveis de processo nas sínteses dos HDLs foi empregado um planejamento fatorial completo 2^3 , resultando em 8 experimentos. As variáveis investigadas foram: a) velocidade de agitação: 200 e 1000 rpm; b) tempo de mistura: 2 e 18 horas e c) presença/ausência de chicanas, conforme disposto na Tabela 3. Para gerar a matriz codificada, foi utilizado como suporte o Software STATISTICA 12. As velocidades de rotação e tempo de mistura (tempo de envelhecimento) foram definidas com base nos limites de segurança do reator e de dados de produção de HDLs utilizados em estudos anteriores, conforme Tabela 1 da sessão 3.4.

Tabela 3: Variáveis e níveis do planejamento 2^3

Variáveis	Níveis	
	(-1)	(1)
Velocidade (rpm)	200	1000
Tempo (h)	2	18
Chicana	Sem chicana	Com chicana

Fonte: Autora, 2023.

Os HDLs foram sintetizados pelo método de coprecipitação a pH variável. Para a realização das sínteses foram escolhidas as condições reacionais a partir da seleção das variáveis químicas (fixas) e dos variáveis de processos (conforme planejamento fatorial 2^3).

As condições químicas reacionais foram fixas para todos os ensaios e foram estabelecidas de acordo com Alves (2009). Para produzir os HDLs em uma proporção de 1:2 de Mg/Al foram utilizadas duas soluções; uma solução A, contendo 158,87 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e 117,02 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ em 434 mL de água deionizada e uma solução B composta por 62,00 g de NaOH e 87,57 g de Na_2CO_3 em 700 mL de água destilada. Inicialmente, a solução B foi gotejada sobre a solução A com auxílio de uma bomba peristáltica a uma taxa constante de 15 mL/min sob temperatura ambiente e velocidade variável (200 e 1000 rpm) de acordo com a Tabela 3. O pH da solução final após adição da solução B foi igual a 12. Na Tabela 4 constam as principais informações sobre os reagentes utilizados.

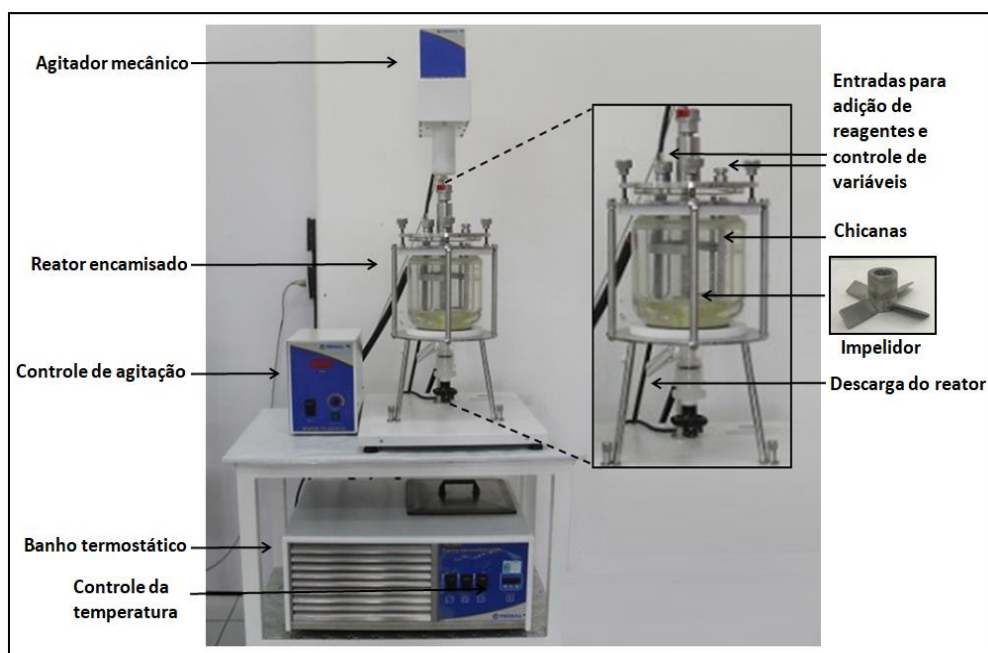
Tabela 4: Informação técnicas sobre os reagentes utilizadas nas sínteses dos HDLs

Reagentes	Fórmula Molecular	PM (g/mol)	CAS	Marca	Pureza
Nitrato de Magnésio	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	256,41	13446-18-9	Dinâmica	98,0
Nitrato de Alumínio	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375,13	7784-27-2	Dinâmica	98,5
Carbonato de Sódio	Na_2CO_3	105,99	497-19-8	Química Moderna	99,0
Hidróxido de Sódio	NaOH	40,00	1310-73-2	Dinâmica	97,0

Fonte: Autora, 2023.

As sínteses dos HDLs de MgAl-NO₃ foram conduzidas em uma unidade piloto composta por reator 1,5 L encamisado para a circulação de água, acoplado com um sistema de controle de temperatura (banho termostático) e de velocidade (agitador mecânico). O reator é integrado com entradas para adição de reagentes de controle de pH e temperatura que permite o contato direto com o meio reacional, já o sistema interno do reator é constituído por chicanas (opcionais) e impelidores. No presente estudo o tipo de impelidor utilizado foi o de pás inclinadas. A Figura10 apresenta os principais componentes de controle e equipamentos auxiliarem que compõem a estrutura interna do reator integrado aos equipamentos auxiliares.

Figura 10: Unidade piloto utilizada para a produção dos HDLs



Fonte: Autora, 2023.

As características dos equipamentos auxiliares que realizam o controle das principais variáveis de processos estão especificadas na Quadro 3.

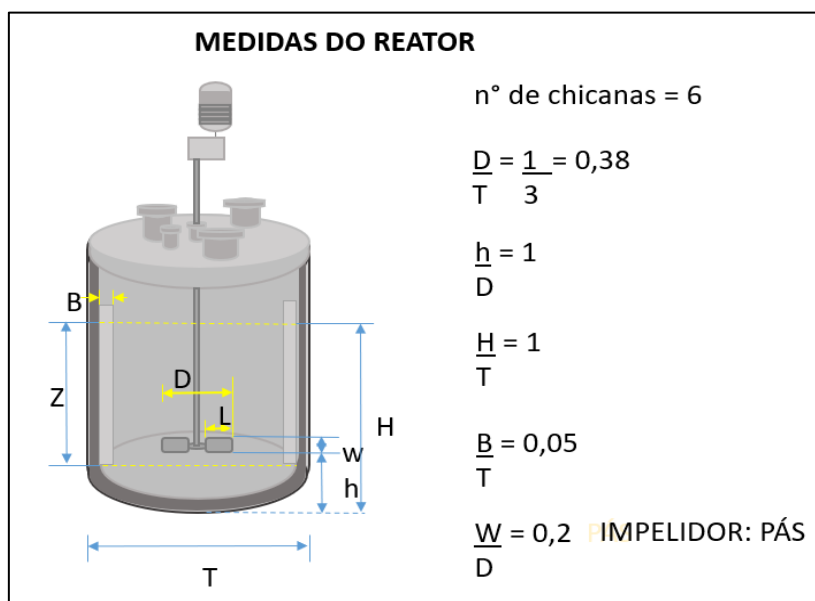
Quadro 3: Especificações dos equipamentos auxiliares

Equipamento	Especificações	Variável controlada
Banho termostático	Modelo TE-184, TECNAL	Temperatura da água
Termômetro digital	Modelo K29-5030, KASVIN	Temperatura da mistura
Bomba peristáltica	Marca Watson Marlon	Fluxo de reagentes
Medidor de pH	Modelo TEC-7, TECNAL	pH da mistura

Fonte: Autora, 2023.

A Figura 11 representa as relações adimensionais do tanque de mistura utilizadas nos experimentos: B = largura da chicana, h = espaço entre o agitador e o fundo do tanque, D = diâmetro do agitador, H = altura de líquido em relação ao fundo do tanque, L = comprimento da pá do agitador (caso de turbinas), T = diâmetro interno do tanque e w = largura do agitador.

Figura 11: Dimensões do reator utilizado nos experimentos



Fonte: Autora, 2023.

Após a etapa de precipitação, a temperatura do tempo de envelhecimento foi ajustada para 60 °C por tempo variável (2 e 18 horas), conforme Tabela 3. Após a etapa de síntese, os géis dos HDLs obtidos seguiram para as etapas subsequentes de: a) lavagem, realizada em centrifuga com 5 ciclos de repetição a 2500 rpm; b) secagem,

realizada em estufa à 105 °C por 4 horas; c) maceração e peneiração, para a obtenção de HDLs em forma de pó com tamanho inferior à 0,425 mm e d) calcinação, em mufla a 550 °C por 3 horas para a formação dos óxidos mistos correspondentes. A Figura 12 representa a sequência de processos que parte dos géis até a forma final em pó dos HDLs.

Figura 12: Etapas de finalização dos HDLs



Fonte: Autora, 2023.

Como respostas aos planejamentos foram avaliadas a quantidade de HDL de MgAl-NO_3 (q_{HDL}) e a conversão em biodiesel. A massa do q_{HDL} foi obtida por simples pesagem em balança analítica e a conversão em biodiesel (%) foi obtido após as etapas de: a) ativação do catalisador, b) produção do biodiesel do óleo de girassol e c) análise da conversão por cromatografia gasosa; conforme metodologia descritas nas sessões 4.2.

4.2 Produção de biodiesel do óleo de girassol

Para o presente trabalho, foi realizada a reação de transesterificação do óleo de girassol pela rota metílica para obtenção do biodiesel. Os reagentes utilizados foram: álcool metílico P.A, óxidos mistos/HDLs e óleo de girassol. A reação foi realizada com os seguintes parâmetros: razão molar óleo/álcool de 1:15, quantidade de catalisador de 6,0 % referente a massa de óleo, tempo de reação de 3 h e temperatura de 60 °C. Os parâmetros da reação de transesterificação foram determinados conforme testes catalíticos realizados com base nas condições utilizadas nos estudos de Xie, Peng, Chen, 2006; Sankaranarayanan, Antonyraj, Kannan, 2012; Navajas, et al., 2018.

4.2.1 Análise da conversão por cromatografia gasosa

A determinação da conversão dos biodieseis de girassol metílico foi realizada através da cromatografia gasosa utilizando o cromatógrafo da marca SHIMADU modelo CG-Plus, com detector de ionização em chama e uma coluna de 2,2 m com temperatura do injetor de 250° C, temperatura do detector de 340 °C, temperatura da coluna de 50 °C e pressão na coluna de 6 kPa. Cerca de 0,15 g da amostra foi dissolvido em 1 mL de uma solução previamente preparada com 10 mL hexano e 0,08g de trioctanoato de glicerina (tricaprilina). O volume de amostra preparada injetado no cromatógrafo foi de 1 µL que percorreu a coluna cromatográfica por 20 minutos, utilizando como gases de arraste o hidrogênio, nitrogênio e ar sintético. A conversão de triacilglicerídeos à ésteres de biodiesel foi determinada através da normalização da área dos picos gerados nos cromatogramas e processados pelo LabSolutions software (Schimadzu), com os valores das áreas dos picos calculou-se a conversão por meio da Equação 1:

$$\text{Conversão}(\%) = \frac{m_t \times A_s \times f \times 100}{A_t \times m_s} \quad (1)$$

Onde: m_t - massa do padrão interno; A_s - soma das áreas dos picos referentes aos ésteres contidos na amostra; f - fator do biodiesel padrão; A_t - área do pico referente ao padrão interno e m_s - massa da amostra.

4.2.2 Viscosidade cinemática

A viscosidade foi determinada de acordo com a norma ASTM D445, utilizando um viscosímetro de Ostwald da marca SCHOTT com um capilar de 300 cSt/s. Foram empregados 8 mL de amostra contendo o óleo de girassol, onde permaneceram até atingir a temperatura de 40°C. Em seguida, o tempo de escoamento foi determinado com o auxílio de um cronômetro digital. O experimento foi realizado em duplicata. A viscosidade cinemática foi obtida pela Equação 2:

$$V = k.T \quad (2)$$

Onde: V - viscosidade (mm^3/s); T - tempo de escoamento (segundos) e C - constante do viscosímetro (mm^2/s^2).

4.2.3 Densidade

A densidade foi determinada de acordo com a norma ASTM D4052, utilizando um densímetro digital (modelo DMA 35N, ANTAN PAAR). As amostras de biodiesel foram submetidas ao resfriamento de 20 °C e então a densidade foi determinada diretamente no densímetro digital.

4.3 Caracterização dos HDLs

Para conhecer as características dos materiais produzidos, como composição química e as características estruturais dos HDLs sintetizados, foram empregadas as seguintes técnicas de caracterização: a) Difração de Raios - X (DRX); b) Análise Termogravimétrica (TG/DTG); c) Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e d) Adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH), descritas a seguir:

4.3.1 Difração de Raios - X (DRX)

A técnica de Difração de Raios X (DRX) em pó foi utilizada para identificar os parâmetros de rede, cristalinidade e tamanho do cristalito das amostras de MgAl/HDL produzidas no reator de acordo com as variáveis de processo. As análises foram realizadas no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LsCat) da Universidade Federal de Alagoas (Ufal) num difratômetro 7000 SHIMADZU utilizando radiação Cu ($\lambda = 0,154060$ nm) a 40 kV e 30 mA. Os padrões foram registrados em uma faixa com ranger de 3 a 70°, em incrementos de 0,02°.

A partir dos difratogramas obtidos, foi possível a determinação do grau de cristalinidade, espaçamentos basais ($d(003)$ e $d(006)$) e dos parâmetros de rede (a e c). Os espaçamentos basais foram determinados de acordo com as equações de Bragg (3) e os parâmetros de rede (a e c) com as equações 4 e 5, respectivamente:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen}\theta \quad (3)$$

Onde n é a ordem de reflexão do pico, λ é o comprimento de onda dos raios X utilizado na análise, d é o espaçamento basal para o pico hkl e θ é o ângulo de Bragg determinado pelo pico de difração.

$$a = 2d_{110} \quad (4)$$

$$c = \frac{3}{2}(d_{003} + 2d_{006}) \quad (5)$$

Onde d é o espaçamento basal calculados pela equação 1 para os picos basais (003) e (006), e não basais (110).

O tamanho médio do cristalito foi determinado pela equação de Scherrer, conforme equação 6:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta_B)} \quad (6)$$

Onde, k representa o fator de forma, λ o comprimento de onda da radiação $k\text{-}\alpha\text{Cu}$, β é largura a meia altura do pico de difração (FWHM) e θ_B é o ângulo de Bragg (θ_B).

4.3.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando uma termobalança da marca Shimadzu, modelo SDT650. Cerca de 10 mg da amostra foi colocada em cadinhos e submetidos até 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL.min⁻¹.

4.3.3 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de transmissão de infravermelho foram obtidos em um equipamento de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier Shimadzu IRTracer-100 na região de 4000 a 400 cm⁻¹ com a resolução de 4 cm⁻¹ empregando a técnica de pastilha de KBr. As pastilhas foram preparadas por prensagem utilizando de 0,5-1% em massa de amostra em relação à massa de KBr para garantir detecção das bandas.

4.3.4 Adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

As adsorção de nitrogênio foram realizadas usando um analisador automatizado de sorção de gás, Quantachrome instruments, NOVA 4200e, EUA. Cada amostra foi tratada a 300 ° C por 12 horas. E após tratamento, as amostras foram submetidas a um fluxo de gás nitrogênio a -196 ° C. A área superficial específica foi obtida pelo método

Brunauer, Emmett, Teller (BET) e a distribuição de tamanhos de poros pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

4.4 Estudo paramétrico da produção de biodiesel de girassol

Para o melhor óxido misto/HDL obtido na análise do planejamento fatorial completo 2^3 (sessão 4.1) foi realizado um estudo da produção de biodiesel de girassol, variando as condições reacionais da transesterificação utilizando um planejamento composto central que apresenta como características uma parte fatorial, formada pelos pontos de coordenadas -1 e +1 e uma parte axial formada por pontos α e $-\alpha$. Para este estudo, foram avaliados três fatores: tempo de reação, quantidade de catalisador (%) e razão molar óleo/álcool, gerando 16 ensaios e tendo como resposta a conversão em biodiesel (%). Na Tabela 5 estão dispostos os níveis principais e axiais utilizados no planejamento. Para gerar a matriz codificada, foi utilizado como suporte o Software STATISTICA 12.

Tabela 5: Variáveis e níveis do planejamento composto central

Fatores	Níveis				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Tempo (h)	0,31	1	2	3	3,68
Catalisador (%)	1,29	3	5,5	8	9,7
Razão Molar	1:6,95	1:9	1:12	1:15	1:17,04

Fonte: Autora, 2023.

A avaliação da resposta do planejamento, conversão em biodiesel (%), foi realizada após as etapas de a) ativação do catalisador, b) produção do biodiesel do óleo de girassol e c) análise da conversão por cromatografia gasosa; conforme metodologia descrita na sessão 4.2.

Para avaliar a reutilização do catalisador formado pelos óxidos mistos/HDL foi utilizada a metodologia adaptada de Sankaranarayanan; Antonyraj; Kannan, (2012). O catalisador foi separado da mistura de reação por centrifugação seguida de filtração, e lavado com metanol. A secagem do material foi realizada em estufa por 100° por 1 hora. O biodiesel foi produzido conforme a sessão 4.2.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a discussão dos dados, os resultados foram organizados de acordo os planejamentos experimentais aplicados:

- 1) O primeiro planejamento, é um a planejamento fatorial 2^3 que avalia a velocidade de agitação, o tempo de envelhecimento e presença de chicanas; e é voltado para a identificação das variáveis de processo que atuam sobre a produção dos HDLs de MgAl-NO₃. Como respostas foram avaliados a quantidade de HDL produzida (massa seca) e a conversão em biodiesel (aplicação dada aos óxidos mistos/HDLs). Os resultados foram ainda correlacionados às alterações macroscópicas (mudanças visuais no tanque do reator e nos aspectos dos HDLs) e às alterações microscópicas (mudanças das características químicas e estruturais).
- 2) O segundo planejamento, é um planejamento composto central que empregou o HDL produzido sob as condições aperfeiçoadas (resultado do primeiro planejamento) e teve como objetivo estudar a produção de biodiesel avaliando o tempo de reação, a quantidade de catalisador e a razão óleo/álcool.

5.1 Avaliação das variáveis de processo na produção dos HDLs

Nesta sessão foram examinados os principais parâmetros operacionais de um reator batelada para a síntese do MgAl-NO₃ (HDL) preparados pelo método de coprecipitação pH variável. Neste sentido, busca-se entender o efeito de agitação e mistura na formação dos HDLs a partir do planejamento fatorial 2^3 dadas as seguintes variáveis: velocidade de agitação (200 e 1000 rpm), tempo de mistura (2 e 18 h) e presença ou ausência de chicanas. As modificações estruturais das argilas produzidas em cada condição reacional foram analisadas tanto sob o aspecto de suas características macroscópicas quanto microscópicas, buscando-se estabelecer uma relação entre essas características e as variáveis de processo.

A Tabela 6 representa a matriz de planejamento 2^3 para todos os experimentos (HT1 – HT8c). Na simbologia utilizada HTXc, HT representa o nome hidratalcida que corresponde aos HDLs produzidos com Mg e Al, X corresponde ao número do ensaio e c representa a presença de chicanas. Observa-se que a respostas analisadas são: 1) quantidade de HDL (q_{HDL}) produzido em cada batelada e 2) conversão em biodiesel (%).

Tabela 6: Matriz de planejamento 2³

Simbolo	Variáveis do planejamento			Respostas do planejamento	
	Velocidade (rpm)	Tempo (h)	Chicana	q _{HDL} (g)	Biodiesel (%)
1 HT1	200 (-1)	2 (-1)	Sem chicana (-1)	51,94	39,6
2 HT2	1000 (1)	2 (-1)	Sem chicana (-1)	77,42	92,3
3 HT3	200 (-1)	18 (1)	Sem chicana (-1)	63,00	73,8
4 HT4	1000 (1)	18 (1)	Sem chicana (-1)	73,99	90,0
5 HT5c	200 (-1)	2 (-1)	Com chicana (1)	52,08	41,2
6 HT6c	1000 (1)	2 (-1)	Com chicana (1)	70,42	85,7
7 HT7c	200 (-1)	18 (1)	Com chicana (1)	64,96	77,2
8 HT8c	1000 (1)	18 (1)	Com chicana (1)	80,81	97,4

Fonte: Autora, 2023.

5.1.1 Quantidade de HDL (q_{HDL})

Nesta sessão foi discutida a influência das variáveis de processo (velocidade, tempo e chicanas) na quantidade de HDL (q_{HDL}) produzida em cada ensaio. A Tabela 7 apresenta os dados das estimativas dos efeitos (principais e de interação) após tratamento estatísticos, com exclusão dos fatores que não causavam variações abruptas na resposta e que estavam interferindo na observação dos dados. Os fatores excluídos da tabela foram: Chicana, Velocidade x Tempo e Velocidade x Tempo x Chicana. Com o tratamento, houve um aumento no número de grau de liberdade que permitiu uma melhor avaliação e identificação dos fatores significativos e não significativos. Cabe ressaltar que as retiradas dos fatores foram realizadas considerando a manutenção do coeficiente de determinação do modelo (R²).

Tabela 7: Estimativa dos efeitos tendo como resposta quantidade de HDL (q_{HDL}) após tratamento estatístico ($R^2 = 0,9769$)

Fator	Estimativa do efeito (%)	Erro padrão	T ₃	Valor p	Estimativa por intervalo	
					Limite inferior (-95%)	Limite inferior (+95%)
Média	66,83	0,89	74,89	0,00	63,99	69,67
Velocidade (V)	17,67	1,78	9,90	0,00	11,99	23,34
Tempo (T)	7,73	1,78	4,33	0,02	2,05	13,40
Velocidade x Tempo	-4,25	1,78	-2,38	0,10	-9,92	1,43
Tempo x Chicana	3,91	1,78	2,19	0,12	-1,77	9,59

Fonte: Autora, 2023.

A Tabela 7 permitiu analisar a significância dos fatores por três indicadores: distribuição t de student (t_3), valor p e intervalo de confiança. Com o t_3 é possível analisar a significância dos fatores através da relação do efeito com o erro padrão (Equação 7). O efeito será significativo se o módulo de t_3 é maior do que o valor tabelado, no caso $t_3(95\%) = 3,182$.

$$t_3 = \frac{\text{efeito}}{\text{erro padrão}} \quad (7)$$

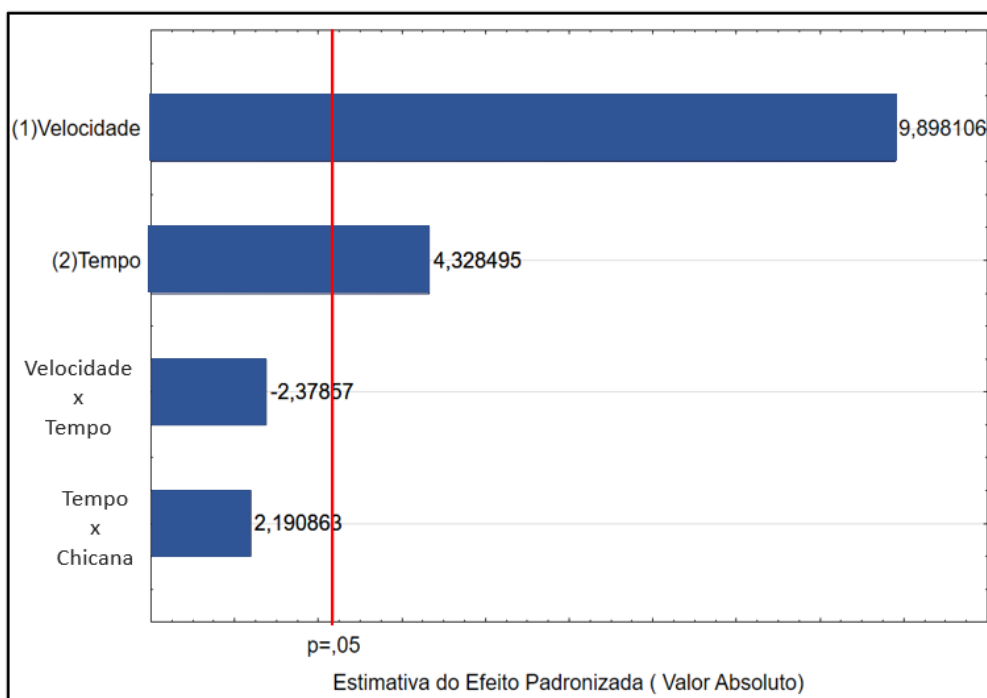
A cálculo de t_3 juntamente com as estimativas dos efeitos ($\tilde{\eta}$) e erro padrão (S_{efeito}) permitem a construção de intervalo de confiança (Equação 8). Neste caso para que um fator seja significativo, o referido intervalo de confiança não deve incluir o valor zero.

$$\tilde{\eta} - t_v \cdot S_{efeito} < \eta < \tilde{\eta} + t_v \cdot S_{efeito} \quad (8)$$

A outra forma de demonstrar a significância de um fator apontada pela Tabela 8 é análise do valor p. O valor de $p = 0,05$ equivale aos 95% de confiança usados no teste t, neste nível de significância um efeito será considerado significativo caso o valor p seja menor que 0,05.

Ainda, a significância dos fatores pode ser avaliada pela construção de um gráfico de Pareto (Figura 13) onde os efeitos padronizados são exibidos em barra horizontais representando o valor de t tabelado. No gráfico, os fatores que ultrapassam a linha de referência representam as variáveis com efeito significativo sobre a variável resposta com 95% de confiança.

Figura 13: Gráfico de Pareto (q_{HDL}).



Fonte: Autora, 2023.

Assim, por meio da análise dos três critérios (t_3 , valor p e intervalo de confiança) a fatores significativos tendo como resposta a quantidade de HDL (q_{HDL}) são: velocidade de agitação e tempo de envelhecimento. Para os demais fatores, como a presença ou ausência de chicanas e os efeitos de interação de segunda e terceira ordem, não há evidências de significância para a faixa de estudo investigada. Observa-se ainda que dentre as variáveis estudadas, a velocidade de agitação foi a variável dominante sob quantidade de HDL de $MgAl-NO_3$ produzida.

Analisando a concordância do planejamento fatorial com os dados obtidos na matriz de planejamento (Tabela 6) é possível relacionar a influência dos fatores significativos sobre q_{HDL} . Nos ensaios 1 e 2, por exemplo, quando a velocidade aumenta de 200 para 1000 rpm, mantendo o tempo constante, a quantidade de HDL produzida aumenta. O mesmo comportamento, foi observado em todos os outros pares com o tempo

constante: 3 e 4, 5 e 6 e 7 e 8. Além disso, nos ensaios 1 e 3, 5 e 7 e 6 e 8, em que o tempo de envelhecimento variou de 2 para 18 horas, com velocidade constantes, a quantidade de HDL produzida também aumentou. No entanto, nos ensaios 2 e 4 o efeito foi inverso. Esse fato pode estar associado à maior tensão de cisalhamento causada pela ausência de chicana e pela alta velocidade empregada no ensaio, que pode ter acelerado o fluido e provocado a desestruturação do material.

5.1.2 Percentual de conversão em biodiesel

Nesta sessão foi discutida a influência das variáveis de processo (velocidade, tempo e chicanas) sobre a conversão em biodiesel (%) produzido em cada ensaio. A Tabela 8 apresenta os dados das estimativas dos efeitos (principais e de interação) após tratamento estatísticos, realizado de forma semelhante ao tratamento da sessão 5.1.1, com exclusão dos fatores que não causavam variações abruptas na resposta e com manutenção do coeficiente de determinação do modelo (R^2). Para este caso, os fatores excluídos foram: Chicana e Velocidade x Tempo x Chicana.

Tabela 8: Estimativa dos efeitos tendo como resposta o percentual de conversão em biodiesel após tratamento estatístico ($R^2 = 0,9936$)

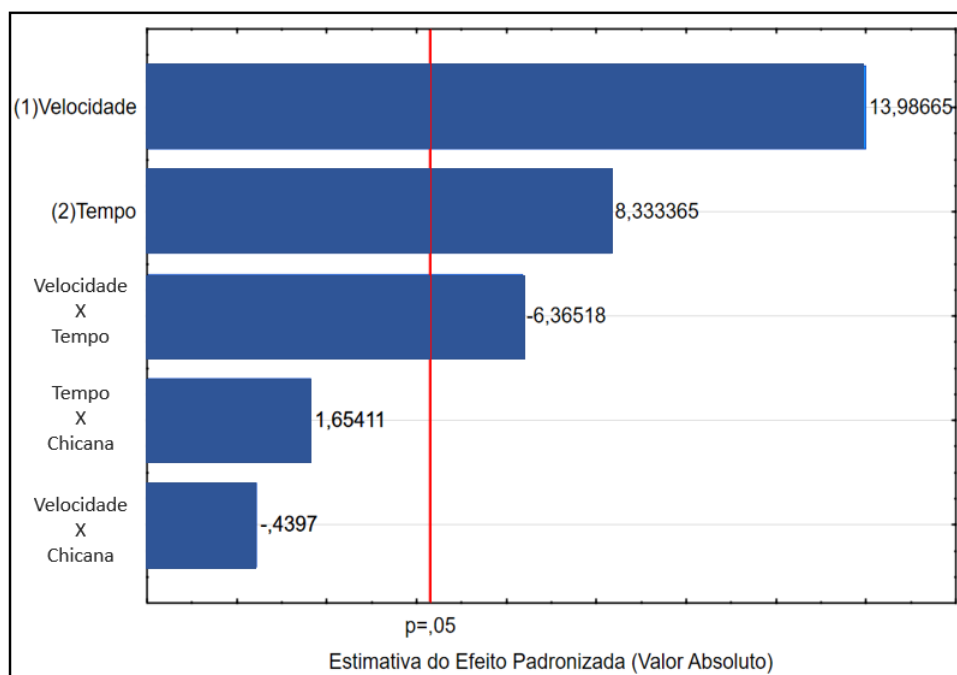
Fator	Estimativa do efeito (%)	Erro padrão	t ₂	Valor p	Estimativa por intervalo	
					Limite inferior (-95%)	Limite inferior (+95%)
Média	74,65	1,19	62,52	0,00	69,51	79,79
Velocidade (V)	33,40	2,39	13,99	0,01	23,13	43,67
Tempo (T)	19,90	2,39	8,33	0,01	9,63	30,17
Velocidade x Tempo	-15,20	2,39	-6,37	0,02	-25,47	-4,93
Velocidade x Chicana	-1,05	2,39	-0,44	0,70	-11,32	9,22
Tempo x Chicana	3,95	2,39	1,65	0,24	-6,32	14,22

Fonte: Autora, 2023.

A avaliação da significância dos fatores também foi avaliada pelos três indicadores: distribuição t de Student (t_2), valor p e intervalo de confiança. Os critérios, já definidos na sessão 5.1.1, demonstraram que os fatores velocidade (V), tempo (T) e a interação V x T são significantes com confiança de 95%, conforme análise da Tabela 8. No entanto, o fator de interação V x T apesar de significativo apresenta efeito negativo, o que demonstra que não é indicado o aumento dos dois fatores simultaneamente.

Ainda, conforme o gráfico de Pareto (Figura 14) fica evidente que dentre os fatores analisados, a velocidade é o fator dominante sob a porcentagem de conversão em biodiesel. Para os demais fatores que são a presença ou ausência de chicanas e os efeitos de interação de segunda (V x C e T x C) e terceira ordem (V x T x C), não há evidências de significância para a faixa de estudo investigada.

Figura 14: Gráfico de Pareto (biodiesel)



Fonte: Autora, 2023.

Analisando novamente a concordância do planejamento fatorial com os dados obtidos na matriz de planejamento (Tabela 6) é possível relacionar a influência dos fatores significativos sobre a porcentagem de conversão em biodiesel. Seguindo a mesma tendência da resposta anterior, a porcentagem da conversão em biodiesel também aumentou em todos os ensaios quando a velocidade passou do nível de 200 para 1000 rpm, mantendo o tempo constante. A conversão em biodiesel também aumentou nos

ensaios 1 e 3, 5 e 7 e 6 e 8, em que o tempo de envelhecimento variou de 2 para 18 horas, com velocidades constantes. Enquanto comparando os 2 e 4, onde o tempo também variou de 2 para 18 horas, a conversão diminuiu. Esse fato pode estar associado a menor significância do tempo de envelhecimento, pois nestes dois ensaios a conversão não aumentou como esperado.

5.1.3 Truncamento do planejamento experimental e estimava do erro

Nos dois planejamentos apresentados cabe destacar ainda que a exclusão de alguns fatores foi realizada porque embora esses efeitos não alterassem o R^2 , eles restringiam a análise dos efeitos significativos. Esse fato pode estar associado à escolha dos ranges dos fatores, que foi restrito devido às limitações e critérios de segurança adotados na condução dos experimentos e por isso pode ter sido insuficiente para analisar todos os efeitos corretamente. Ou ainda, ser resultado da falta de algum fator relevante que não foi investigado no estudo de agitação, uma vez que a correta otimização de tanques agitados requer a compreensão de todas as variáveis que potencialmente afetam o desempenho destas unidades essenciais

Com base na discussão realizada por Neto; Scarminio; Bruns (2001), a exclusão dos fatores contribui para aumentar os graus de liberdade na estimativa do erro em ensaios sem repetições. Segundo os autores, quando é admitido que pequenas variações nos fatores não causam variações abruptas na resposta, os fatores excluídos são utilizados na estimativa do erro experimental (após truncamento do planejamento) com aumento do grau de liberdade: “[...] podemos usar os demais efeitos para obter uma estimativa do erro experimental dos efeitos.” (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001, pg 117).

Ainda assim, para garantir maior confiabilidade sobre a reprodutividades dos ensaios, foram realizadas três repetições em um ponto específico do experimento (velocidade de 600 rpm, tempo de 10 h e sem chicanas). Os resultados obtidos demonstraram que a média da quantidade de HDL produzida foi de $70,42 \pm 1,75$ g, enquanto que para a conversão em biodiesel foi de $97,96 \pm 1,53$ %. Ambas as medidas apresentaram intervalo estreitos e com desvios padrões menores que 5% em relação ao valor de referência, supondo haver boa reprodutividade dos ensaios.

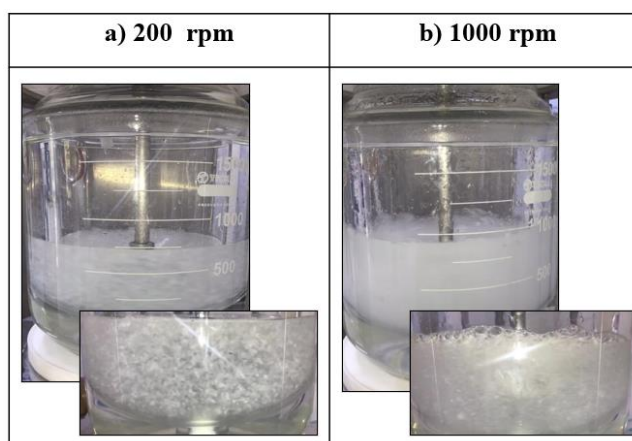
5.1.4 Avaliação macroscópicas dos resultados

Nesta sessão são reunidas as alterações que são primeiramente perceptíveis no tanque de mistura, que aliados ao planejamento experimental ajudam explicar as variações das respostas: quantidade de HDL e conversão em biodiesel. Pode-se destacar como alterações macroscópicas, as mudanças de aspecto e de homogeneidade do fluido reacional que sugerem que a otimização das variáveis de processo conduz à alterações significativas no processo de mistura. Para melhor detalhamento, as variáveis significativas velocidade e tempo de mistura serão discutidas individualmente. Em cada caso, são apresentadas algumas figuras que auxiliam no entendimento dos fenômenos observados.

Para análise macroscópica da velocidade de agitação, foi avaliado homogeneidade do meio reacional com objetivo de identificar como a velocidade afeta potencialmente a eficiência de mistura e a produção das argilas. A Figura 15 mostra os efeitos de velocidade de agitação na produção das argilas no início da fase de precipitação (5 min), ponto que melhor permite avaliação das características das misturas, como a variabilidade de efeitos gerados, as características dos fluxos e a miscibilidade das fases. Neste cenário, é possível observar que à medida que a velocidade aumenta, o meio reacional torna-se mais homogêneo, uma vez que a miscibilidade entre as fases é maior e sugere maior transferência de massa e energia. Essa conclusão decorre da análise visual da mistura no reator.

Pela análise das fotos ampliadas é possível observar que quando a velocidade de agitação é igual a 200 rpm, há a formação de porções que correspondem à solução básica que é precipitada sobre a solução de metais (Fig 15.a). Logo, ver-se inicialmente aglomeração dessas porções que devido à baixa velocidade não foram dissolvidas instantaneamente. Com aumento da velocidade para 1000 rpm, essas porções de reagentes se tornam menores e se dissolvem rapidamente, resultando em uma mistura predominante esbranquiçada e homogênea (Fig 15.b). Assim, os resultados experimentais mostram que a homogeneidade das misturas de HDLs aumenta com o aumento do grau de agitação (considerando o mesmo tempo de mistura).

Figura 15: Influência da velocidade na formação dos HDLs



Fonte: Autora, 2023.

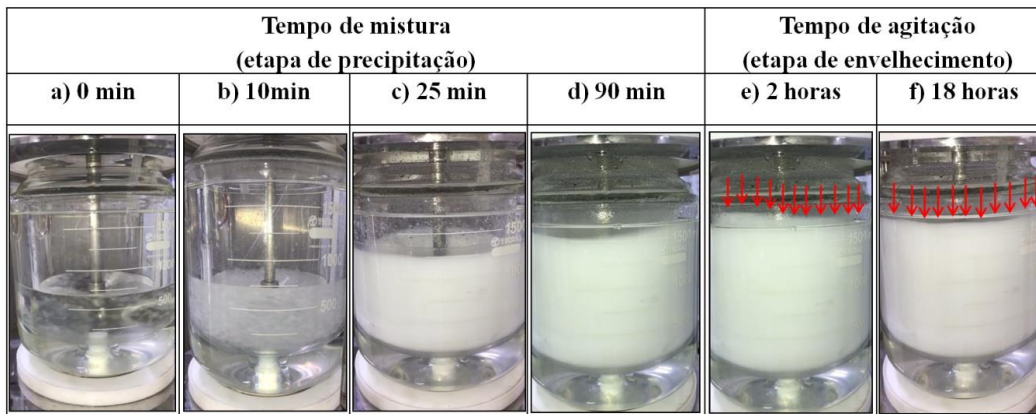
A homogeneidade da solução é importante para garantir o contato dos reagentes e permitir que as etapas subsequentes da formação das partículas coloidais sejam realizadas, uma vez que, de acordo com Tathod; Gazit, (2016) a síntese dos cristalitos de HDLs por coprecipitação é governada pelos mecanismos de nucleação e crescimento dos cristais. Essa etapa é iniciada com a adição da base contendo o íon intercalante sobre a solução que contém os metais, mas os dados experimentais demonstram que sua evolução é influenciada pela velocidade de agitação, responsável pelo o contato entre as fases. Ainda segundo Tathod; Gazit, (2016), no cenário de fraca dispersão de reagentes a etapa de nucleação é mais tardia. Assim, acredita-se que a formação integral dos HDLs só se iniciou após a dissolução das porções de reagentes. Supõem-se ainda que esse ponto de máxima formação dos HDLs seja caracterizado pela mudança de viscosidade aparente do meio, observado experimentalmente.

Analisando agora a influência do tempo de envelhecimento na produção dos HDLs de $MgAl-NO_3$, pode-se explicar as alterações do meio reacional com o tempo em termos da teoria clássica de nucleação e crescimento de cristais. Para afeito de estudo, os HDLs HT1 e HT3 foram escolhidos para representar os fenômenos físicos que ocorrem dentro do reator ao longo do tempo, ao passo que devido à baixa velocidade de agitação (200 rpm) os fenômenos de misturas ocorrem de forma mais gradual e permitem melhor acompanhamento. A Figura 16a – 16d exemplifica a etapa de precipitação com duração fixa de 90 min para todos os ensaios. Inicialmente, houve aglomeração da solução precipitante básica ocasionada pela deficiência na miscibilidade das fases devido à baixa velocidade de agitação (Fig 16a – 16b). Com o decorrer do tempo, as porções de base

aglomeradas foram dissolvidas e as etapas de nucleação e crescimento dos cristais passaram a ocorrer mais intensamente. Esta explicação tem por base as características macroscópicas da formação dos HDLs, que é caracterizada pela rápida mudança de viscosidade aparente onde o fluido assume a forma de gel altamente viscoso e esbranquiçado (Fig 16c), como discutido anteriormente. Nesta fase os movimentos nas paredes do reator são imperceptíveis devido à alta viscosidade e à intensidade da cor branca da mistura.

Após a etapa de precipitação, tem-se início a etapa de envelhecimento (Figura 16e e 16f) com ensaios que possuem os mesmos parâmetros de processo (200 rpm, sem chicana), mas tempo de envelhecimento diferentes de 2 horas e 18 horas, respectivamente. As observações experimentais indicam alteração da viscosidade com a evolução do tempo de envelhecimento. Na superfície do fluido reacional do ensaio HT1 (Fig 16e) é possível perceber um movimento mais intenso, com o fluido subindo e descendo ao passo que é agitado por 2 horas, indicando uma viscosidade aparente menor que o fluido agitado por 18 horas (Fig 16f), que apresenta movimento discreto na superfície da mistura.

Figura 16: Influência do tempo de mistura na produção dos HDLs de MgAl-NO₃



Fonte: Autora, 2023.

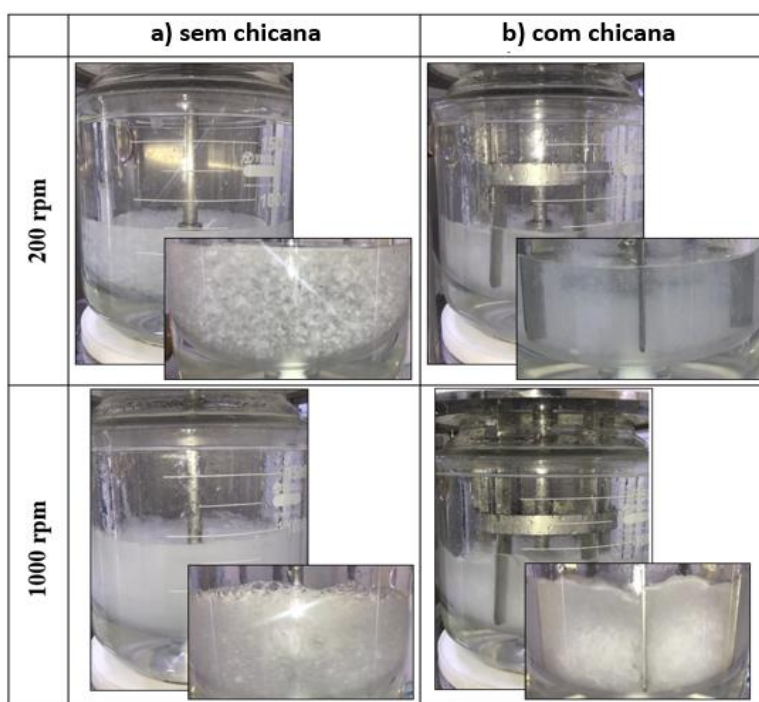
Generalizando os efeitos de do tempo de agitação para os demais ensaios, ao examinar os efeitos sobre os aspectos macroscópicos na produção dos HDLs verificou-se que as viscosidades aparentes das misturas foram alterando-se ao longo do tempo o que pode indicar mudanças estruturais e morfológicas do material. De acordo com Tathod; Gazit, (2016) no processo de envelhecimento (tempo de agitação) há a formação de partículas maiores, isso permite inferir que idealmente a etapa de envelhecimento é

governada pelo crescimento dos cristais. Assim, essa teoria da aglomeração reforça mais uma vez que há alterações estruturais dos materiais com a evolução do tempo de agitação.

No entanto, não foi possível estabelecer um comportamento ideal ou regular da variação da viscosidade aparente. As viscosidades do meio reacional aumentaram com o tempo nas amostras HT2, HT4, HT5c e HT7c; diminuiu na amostra HT1 e se mantiveram praticamente constantes ao longo do tempo nas amostras HT3, HT8c e HT6c. Estes resultados sugerem que as características físico-químicas das argilas foram influenciadas pelos efeitos de interações com as outras variáveis de processo, já que não foi possível padronizar esse comportamento, esse fato reforça a teoria de que possíveis variáveis significativas não foram avaliadas no planejamento experimental.

Na etapa de precipitação, foi possível ainda estabelecer uma relação da presença ou ausência da chicana com a dissolução dos reagentes. Percebeu-se que nos ensaios sem chicanas, à medida que a velocidade de agitação dos impelidores aumenta (200 para 1000 rpm), aumenta também a dissolução da base precipitada sobre a solução de metais. Por outro lado, as aglomerações de porções básicas foram ausentes nos ensaios conduzidos com chicana em qualquer velocidade, favorecendo o processo de mistura na etapa de precipitação (Figura 17). No entanto, supõe-se que esse efeito da chicana não se estende para a etapa de envelhecimento, uma vez que o planejamento fatorial empregado não classificou essa variável como significativa.

Figura 17: Influência da chicana durante a etapa de precipitação



Fonte: Autora, 2023.

Ainda pode-se destacar que com o aumento da viscosidade aparente do meio racional, independentemente do tempo e da presença de chicanas, os processos conduzidos a baixa velocidade apresentaram misturas deficientes após a conclusão do tempo total de síntese. Todas as amostras agitadas a 200 rpm apresentaram aspecto de gel pastoso com presença de massa de reagente aglomerada (Fig 18a), enquanto que os outros ensaios conduzidos a 1000 rpm apresentaram maior uniformidade, sem a presença de porções aglomeradas (Fig 18b).

Figura 18: Aspectos dos HDLs de MgAl-NO₃ ao final do tempo de síntese



Fonte: Autora, 2023.

As amostras com aspecto semelhantes à Fig 18a também foram as mesmas amostras que apresentaram início retardado de formação dos cristais de HDL nos ensaios realizados a baixa velocidade, indicados pela mudança de viscosidade aparente tardia (20 - 25 min). O início rápido ou retardado dessas etapas podem ser ditados pelos parâmetros de síntese estabelecidos e de fato observou-se alteração no tempo até o início da etapa de formação dos HDLs. Essas informações estão dispostas na Quadro 4 que permite avaliar os efeitos de interação das variáveis de forma mais sistemática.

Conforme dados apresentados na tabela, todos os HDLs produzidos com velocidade igual a 1000 rpm apresentaram início de formação dos HDLS mais rápida (16 - 18 min) ao passo que os sistemas agitados a 200 rpm foram mais lentos (20 - 25min). Os menores tempos até o início desta fase, ocorreram quando foram utilizados os maiores valores para velocidade de agitação (1000 rpm) e com chicanas; e mesmo quando a velocidade de agitação foi mais baixa, a tempo para início da formação dos HDLs foi

menor na presença de chicanas. Assim, fica mais uma vez evidente que a uso da chicana é benéfico para a mistura na etapa de precipitação, mas não na etapa de envelhecimento e que provavelmente por isso no planejamento fatorial a chicana foi considerada um efeito não significativo.

O Quadro 4 mostra ainda as principais características das argilas produzidas em razão das modificações nas variáveis de processo e reúne os principais resultados macroscópicos observados também nos processos subsequentes à etapa de síntese, como nas etapas de lavagem e trituração, até a obtenção final dos HDLs em forma de pó.

Conforme análise do Quadro 4 fica evidente que as características físicas do produto foram alteradas em razão das variáveis de processo. Algumas reações produziram cristais que aparentemente mais pesados e densos que sedimentaram com facilidade (HT1, HT3, HT5c, HT6c e HT7c) durante a etapa de lavagem, a maioria destes ensaios apresentam em comum a velocidade de agitação (200 rpm), mas tempo de agitação e chicanas variáveis. No outro extremo, ocorre o inverso, os cristais sedimentaram de forma mais lenta (HT2 e HT4) em taxas de agitação maiores (1000 rpm), com chicanas e tempo de agitação também variáveis. Assim, de maneira geral pode-se inferir que no nível maior de velocidade (1000 rpm) foram produzidos cristais mais pesados e densos.

Essas diferenças nos materiais formados interferiram na etapa subsequente, a etapa de trituração. Observa-se que os materiais mais densos formaram sólidos mais duros e difíceis de triturar. A análise dos efeitos de interação das variáveis para a dureza dos materiais segue a mesma lógica da discussão realizada para a variação da densidade, uma vez que um aspecto é consequência do outro. Logo, a dificuldade na trituração dos HDLs de MgAl-NO₃ aumentou com a velocidade de agitação.

Quadro 4: Aspectos macroscópicos resultado das alterações variáveis de processo da produção dos HDLs

Exp.	Variáveis de processo	Formação dos HDLs		Aspectos da mistura	Lavagem e sedimentação	Aspectos da trituração
		Tempo (min)	V _{base} (mL)			
HT1	200 rpm/ 2h	25	250	Líquido pastoso de baixa viscosidade aparente e presença de massa de reagente aglomerada.	Fácil lavagem e rápida sedimentação (5 min)	HDL de difícil de trituração.
HT2	1000 rpm/ 2h	18	180	Gel pastoso uniforme de moderada a alta viscosidade.	Difícil lavagem e lenta sedimentação (7 min)	HDL de fácil trituração.
HT3	200 rpm/ 18h	25	250	Gel pastoso de moderada viscosidade aparente + parte fluida na parte inferior do reator e presença de massa de reagente aglomerada.	Fácil lavagem e rápida sedimentação (5 min)	HDL de difícil trituração.
HT4	1000 rpm/ 18h	18	180	Gel pastoso uniforme de alta viscosidade aparente.	Difícil lavagem e lenta sedimentação (7 min)	HDL de fácil trituração
HT5c	200 rpm/ 2h	20	200	Gel pastoso de alta viscosidade aparente + presença de massa de reagente aglomerada e parte líquida na base do reator	Fácil lavagem e rápida sedimentação (4min)	HDL de difícil de trituração
HT6c	1000 rpm/ 2h	16	160	Líquido pastoso uniforme de moderada viscosidade aparente.	Fácil lavagem e rápida sedimentação (5 min)	HDL de fácil trituração.
HT7c	200 rpm/ 18h	20	200	Gel pastoso de alta viscosidade aparente + presença de massa de reagente aglomerada	Fácil lavagem e rápida sedimentação (4min)	HDL de difícil de trituração.
HT8c	1000 rpm/ 18h	16	160	Líquido pastoso uniforme de moderada viscosidade aparente.	Relativa facilidade lavagem e sedimentação (8 min)	HDL de fácil trituração.

Fonte: Autora, 2023.

5.1.5 Avaliação microscópicas dos resultados

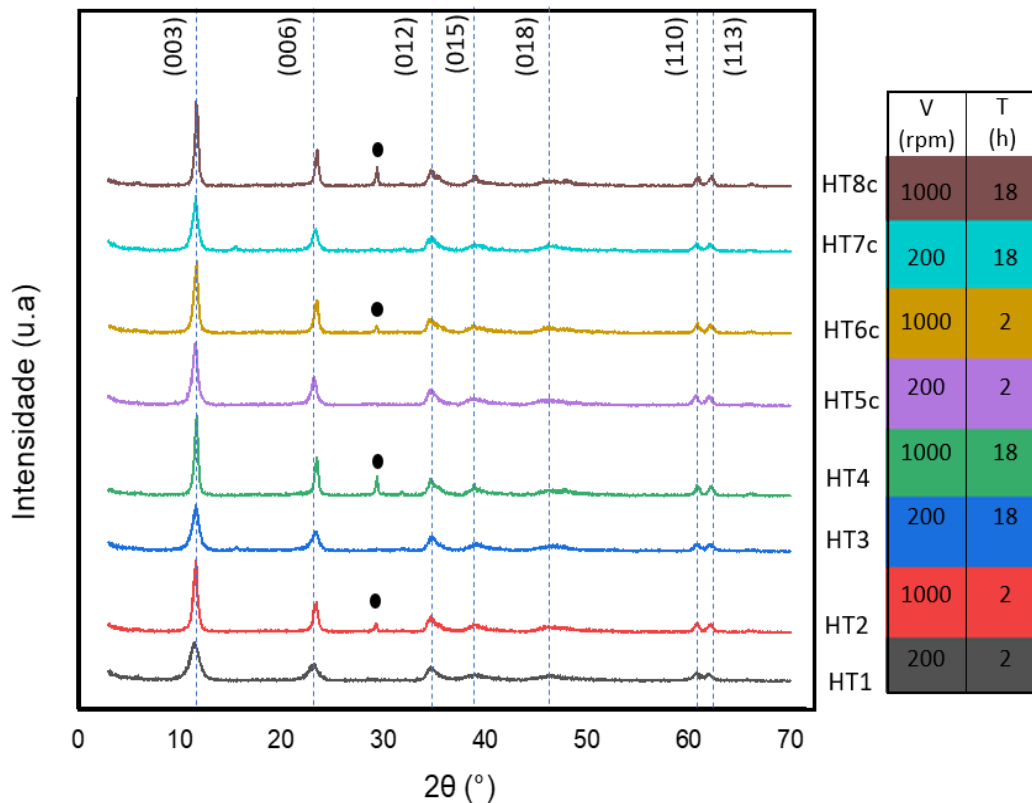
Nesta sessão serão examinados a influência das variáveis de processo na produção dos HDLs de MgAl-NO₃ em relação às mudanças microscópicas que foram detectadas por técnicas de caracterização e podem indicar o modo como esses parâmetros influenciam nas características estruturais e morfológicas do material, como cristalinidade, tamanho das partículas, área superficial e composição (aparecimento de fases indesejáveis), descritas a seguir.

A técnica de Difração de raios X (DRX) é uma das principais técnicas de análise dos HDLs, pois fornece a primeira informação da eficiência de síntese do composto desejado pela análise dos planos cristalográficos. A partir dessa constatação, é possível avaliar a cristalinidade dos materiais, calcular os parâmetros de rede e tamanho do cristalito.

A confirmação da formação dos HDLs de MgAl-NO₃ foi realizada a partir da evidência da formação dos planos de difração característicos das hidrotalcitas que apresentaram as reflexões simétricas para os planos (003), (006), (110) e (113), e as reflexões assimétricas para os planos não-basais (012), (015) e (018). Os padrões de difração apresentados correspondem à formação de hidróxidos duplos lamelares com estrutura hexagonal em todos os materiais sintetizados. A Figura 19 mostra graficamente a disposição e características dos picos que representam as fases das hidrotalcitas.

Sobre o aspecto qualitativo, a partir da análise das Figura 19 é possível perceber os efeitos de otimização das variáveis de processo significativas (velocidade e tempo) nas cristalinidades dos materiais produzidos. Observa-se que os perfis dos picos apresentam diferenças entre si, com alterações de altura e largura, essas diferenças são indicativos da variação da estrutura cristalina entre os materiais. A presença de picos estreitos e intensos sugere que os hidróxidos foram sintetizados com alto grau de cristalização e a simetria e nitidez relativa dos reflexos indicam a ausência de falhas de empilhamento (Carvalho,2019).

Figura 19: Difratoograma de raios X dos compostos de HDLs produzidos



Fonte: Autora, 2023.

Em geral, os ensaios produzidos com maiores velocidades de agitação (1000 rpm) independente do tempo de envelhecimento apresentaram picos mais intenso, estreitos e mais nítidos indicando que o material apresenta boa cristalinidade e organização estrutural, ensaios: HT2, HT4, HT6c e HT8c. Por outro lado, os materiais produzidos a baixa velocidade (200 rpm) apresentaram comportamento distintos para a cristalinidade, enquanto os materiais HT5c e HT7c apresentaram boa cristalinidade, os materiais HT1 e HT3 foram os menos cristalinos evidenciada pelo alargamento dos picos. A diferença entre os ensaios, é a presença das chicanas, que embora não tenha sido apontada como uma variável significativa pelo planejamento experimental fatorial, experimentalmente verificou-se que houve uma diminuição da cristalinidade dos materiais quando as chicanas foram utilizadas. Esse fato, pode estar relacionado a alta viscosidades dos HDLs (forma de gel), uma vez que o uso de chicanas não é recomendado para misturas muito viscosas (PAUL et al, 2004). Assim, a partir da análise dos dados cristalográficos é possível inferir que as variáveis de processo durante a produção dos HDLs têm influência na definição da cristalinidade dos HDLs.

Ainda cabe destacar o surgimento de uma fase atípica (●) destacadas nos difratogramas da Figura 18 que aparece em 2θ (graus) = 29,4 e foram atribuídos à fase de nitrato (NaNO_3) que pode estar associada a uma fase não removida durante a lavagem (REYES et al., 2014; SILVA; DUARTE; MEILI, 2021). Nota-se também que apresentaram a fase da nitrato todos os materiais produzidos a 1000 rpm e que esses materiais apresentaram melhores resposta quanto a quantidade de HDL produzida (51,94 – 80,81 g) e quanto a conversão em biodiesel (39,6 - 97,4%). Logo, neste estudo a junção nitrato ao HDL produziu efeitos positivos sobre as respostas aos planeamentos.

As informações obtidas pela caracterização de Difração de Raio – X podem ser melhor avaliadas com base em dados quantitativos, que podem ser realizadas utilizando-se as equações de Bragg (Eq 3) e Scherrer (Eq 6) para identificar o espaçamento basal, os parâmetros de rede (c e d) e o tamanho do cristalito (Tabela 9).

Tabela 9: Dados da Difração de Raio – X

HDL	Espaçamento Basal (Å)		Parâmetros de rede (Å)		Tamanho do cristalito (nm)
	d_{003}	d_{006}	a	c	
HT1	7,69	3,84	3,05	23,04	113,01
HT2	7,66	3,81	3,05	22,92	138,57
HT3	7,65	3,82	3,04	22,93	92,33
HT4	7,61	3,79	3,04	22,79	172,85
HT5c	7,73	3,85	3,00	23,14	70,99
HT6c	7,63	3,80	3,04	22,84	140,99
HT7c	7,68	3,82	3,05	22,96	107,03
HT8c	7,59	3,79	3,04	22,75	174,79

Fonte: Autora, 2023.

Sobre o aspecto quantitativo, a Tabela 9 apresenta a relação entre os planos cristalinos identificados na caracterização de DRX, os parâmetros de rede e o tamanho do cristalito obtido para dos materiais produzidos.

A primeira análise demonstra que os resultados dos parâmetros de rede e espaçamentos basais indicam a formação de um arranjo cristalino do tipo 3-R (simetria romboédrica) com valores próximos aos relatados em outros estudos. Os estudos

realizados por Reis (2009) confirmam a formação de arranjo cristalino tipo 3-R a partir dos valores aproximados dos parâmetros dados a seguir: $d = 7,60$, $a = 3,04$ e $c = 22,7$.

No que se refere ao espaçamento basal dos ensaios, a análise dos dados demonstra boa concordância entre os valores calculados para os picos basais d_{003} e d_{006} , indicando que a distância entre lamelas e , conseqüentemente, as organizações estruturais de todos os materiais são semelhantes. No entanto, ainda assim apresentaram variabilidade entre os resultados, com diferença máxima de $0,14 \text{ \AA}$. No que se refere ao parâmetro de rede a e c , em geral, os dados também demonstraram boa concordância com a literatura, foram observadas pequenas variações no parâmetro de rede a com diferença máxima de $0,05 \text{ \AA}$ e com o parâmetro de rede c com diferença máxima de $0,39 \text{ \AA}$.

Um dos fatores que podem causar a alteração nestes parâmetros são as interações eletrostáticas entre os cátions, uma vez que, o parâmetro a corresponde à média da distância dos cátions numa mesma lamela (SANTOS; CORRÊA, 2011). No entanto, como já discutido, todos os experimentos foram sintetizados com composição e proporção entre os cátions de Mg e Al teóricas fixas, logo não há razões que justifiquem mudanças drásticas, mas ainda assim essas pequenas alterações podem ter ocorrido devido as interações das variáveis de processo. O mesmo se aplica para o espaçamento basal que também se relaciona com a composição das argilas (natureza dos cátions da lamela e dos ânions interlamelares). Quanto ao parâmetro c , o maior valor da variabilidade entre os ensaios ($0,39 \text{ \AA}$) pode estar associado a somas das pequenas variações dos espaçamentos basais individuais, uma vez que para o grupo espacial R-3, c é determinado pelo empilhamento romboédrico de três camadas octaédricas e de três espaços interlamelares.

Outro dado de grande relevância que a análise de DRX fornece, é a estimativa do tamanho do cristalito (Tabela 9). Quando analisada a velocidade de agitação, os ensaios HT2, HT4, HT6c e HT8c conduzidos a maiores velocidades de agitação (1000 rpm) apresentaram os maiores valores para o tamanho de partícula, com valores entre 138,57 e 174,79 nm. Ao mudar para o nível inferior (200 rpm) observou-se nos ensaios HT1, HT3, HT5c e HT7c valores de tamanho de partícula menores compreendidos entre 70,99 e 113,01 nm. Esse comportamento pode indicar que a velocidade de agitação durante a produção dos HDLs influenciou na definição do tamanho do cristalito de cada argila.

Percebe-se também que o tempo de agitação favoreceu o crescimento dos cristais, houve aumento do tamanho dos cristalitos quando se variou o tempo de 2 para 18 horas nos ensaios conduzidos a 1000 rpm, em concordância com os dados já discutidos que

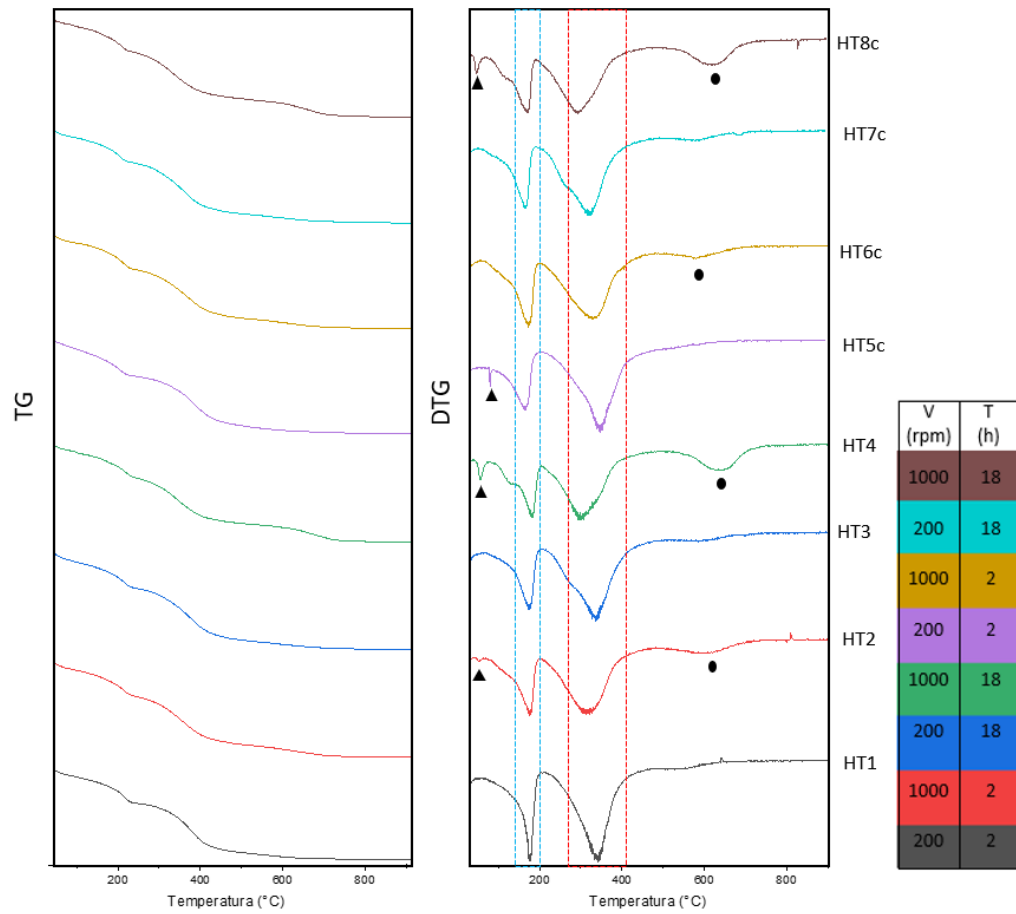
relaciona tempo de envelhecimento dos HDLs ao crescimento dos cristais que leva a formação de partículas maiores (etapa de crescimento dos cristais). No entanto, nos ensaios conduzidos a baixas taxas de velocidade não foi possível estabelecer um comportamento regular da variação do tamanho do cristal com o tempo de agitação. Neste caso sugere-se que a velocidade de agitação utilizada (200 rpm) não atuou de forma eficiente no processo de mistura e não foi suficiente para provocar adequada dispersão entre reagentes o que pode ter causado variação desordenada no tamanho do cristalito. Esses estão de acordo com os resultados observados na Figura 18 da sessão de aspectos macroscópicos (sessão 5.1.4) onde é possível verificar a formação de porções de reagentes não dissolvidos, o que provavelmente causou falha ou retardo no início da etapa de nucleação e crescimento dos cristais.

Generalizando os afeitos das variáveis de processo para a análise dos tamanhos dos cristalitos e relacionando aos planejamentos experimentais estudados, os melhores resultados foram obtidos quando foram empregadas altas taxa de velocidade e maiores tempos de agitação (ensaios HT2, HT4, HT6c e HT8c). Sendo o melhor ponto para o tamanho do cristalito (174,79 nm), q_{HDL} (80,81 g) e conversão em biodiesel (97,4%) alcançado quando foram empregados velocidade igual a 1000 rpm, tempo igual e 18 horas e chicanas (ensaio HT8c).

Observa-se também que estes resultados corroboram com os dados dos difratogramas apresentados (Figura 19), como discutido as características dos picos dos difratogramas (altura e largura) servem como indicativo da cristalinidade dos materiais que demonstrou boa concordância com o tamanho de partícula. Assim, os materiais mais cristalinos apresentaram maior tamanho de partículas e se relacionaram às variáveis de processo de forma semelhante. Ainda cabe destacar que o surgimento da fase nitratina também ocorreu em todos os HDLs produzidos nos níveis mais altos de velocidade e tempo, o que indica um efeito positivo sobre as respostas avaliadas: tamanho do cristalito, q_{HDL} e conversão em biodiesel.

As análises termogravimétricas (TG) e sua curva derivada (DTG) foram utilizadas para avaliar a taxa de decomposição de massa dos HDLs produzidos conforme aumento da temperatura. A Figura 20 apresenta as curvas DG e suas respectivas DTG para todos os materiais produzidos.

Figura 20: Curvas de a) TG e b) DTG



Fonte:

Autora, 2023.

A Tabela 10 apresenta as principais regiões de perdas de massa (%) das amostras produzidas.

Tabela 10: Perdas de massa das principais bandas endotérmicas (%)

	1° região de perda de massa (%)	2° região de perda de massa (%)
HT1	17,77	24,14
HT2	12,1	23,74
HT3	13,39	24,83
HT4	11,52	22,39
HT5	11,03	24,55
HT6	17,19	24,67
HT7	17,27	24,51
HT8	11,53	21,71

Fonte: Autora, 2023.

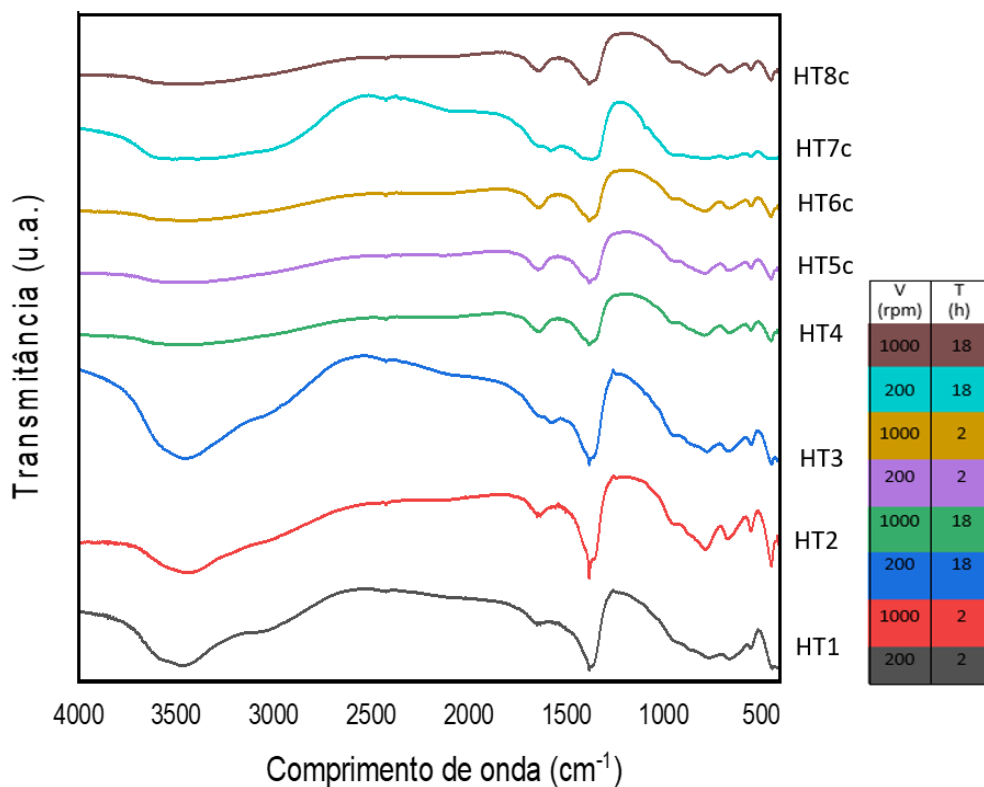
Conforme análise da Figura 20, há predominantemente duas regiões de perda de massa bem definidas, em concordância com os dados reportados na literatura que relacionam esse comportamento às hidrotalcitas na forma de carbonato (PEREZ et al., 2004, XIE; PENG; CHEN, 2006). A primeira perda de massa está situada na faixa de 194 – 204 °C sendo resultado da remoção da água que se encontra no espaço interlamelar. Nesta região, as perdas de massa variaram de 11,03 até 17,77 % conforme Tabela 10. A segunda região, que compreende a faixa de temperatura de 313 a 369 °C pode ser relacionadas as etapas de desidroxilação e descarbonatação que levam à decomposição e colapso da estrutura dos HDLs que dão origem aos óxidos (PEREZ et al., 2004). Nesta região foram registradas as maiores perdas de massa que variaram de 21,71 a 24,83 %. Destaca-se ainda, que essas duas etapas podem estar sobrepostas nas curvas.

Percebe-se ainda, que são observadas outras bandas endotérmicas (▲) que podem estar relacionadas à remoção dos carbonatos que estão fortemente (XIE; PENG; CHEN, 2006) ou ao excesso de Mg ou fase de hidromagnesita (carbonato hidratado natural de magnésio (PEREZ et al., 2004). São observadas também outras bandas (●) que foram associadas a presença da nitratina identificadas no DRX. Como já discutido, a presença destas bandas favoreceu a q_{HDL} e a conversão em biodiesel e se correlacionaram com a variável velocidade de agitação empregada na produção das argilas.

As medidas espectroscópicas levam ao entendimento das estruturas dos HDLs, na região do infravermelho médio ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) e distante ($50 - 800 \text{ cm}^{-1}$), fornecendo evidências quanto à presença de grupos funcionais que caracterizam uma amostra (WANG et al., 2003). Dessa forma, a espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada como medida qualitativa para identificar as bandas de absorção típicas dos HDLs.

A Figura 21 apresenta as principais bandas de absorção das amostras de HDLs (HT1-HT8c) por espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Figura 21: Gráficos de FTIR para os materiais sintetizados



Fonte: Autora, 2023.

Através das análises dos espectros de FT-IR, verifica-se que as amostras apresentam, em sua maioria, bandas características de materiais do tipo hidrotalcita (FERNANDEZ et al., 1998). As bandas situadas entre 3400 a 3500 cm^{-1} são atribuídas às vibrações dos grupos O-H presente entre as camadas nas moléculas de água interlamelar (FERREIRA et al., 2004; YASAEI et al., 2019). A região próxima a 1600 pode estar associado ao estiramento angular das moléculas de água entre as lamelas ou água de hidratação. Enquanto as bandas 1377 e 1067 podem indicar a presença do estiramento assimétrico dos íons de CO_3^{2-} , presente devido ao contato dos HDLs com a atmosfera (JIA et al., 2018).

As bandas entre 500 e 900 cm^{-1} indicam vibrações metal-oxigênio (M-O) das ligações entre os cátions e o oxigênio. Mais especificamente, essas bandas correspondem vibrações de alongamento da banda Al-O ou Mg-O que representam o espectro característico dos HDLs de acordo com os metais utilizados na sua produção (KANG, et al., 2020).

A Tabela 11 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção para os HDLs sintetizados. As áreas dos HDLs forma obtidas pela metodologia Brunauer–Emmett–Teller (BET) e a distribuição e tamanho de poro foram obtidas pelo modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH).

Tabela 11: Área de superfície, volume e diâmetro dos poros dos HDLs a partir de estudos de fisissorção de N₂

Amostra	Área superficial (m²/g)	Volume de poro (cm³/g)	Diâmetro de poro (nm)
HT1	87,09	0,43	18,08
HT2	82,04	0,52	24,42
HT3	76,92	0,37	17,93
HT4	69,81	0,58	34,66
HT5c	89,06	0,28	11,40
HT6c	88,89	0,59	25,52
HT7c	97,62	0,56	21,61
HT8c	72,67	0,57	33,77

Fonte: Autora, 2023.

Analisando a Tabela 11, é possível observar os valores relativos à área superficial, diâmetro dos poros e volume dos poros das partículas. As áreas superficiais dos materiais produzidos variaram num faixa de 69,81 – 97,62 m²/g, enquanto os volumes variam numa faixa de 0,28 – 0,59 cm³/g e os diâmetros de 11,40 – 34,66 nm. Em geral, o volume de poro e diâmetro de poro foram menores nos ensaios que empregaram menor velocidade de agitação (HT1, HT3 e HT5c), excetuando-se o ensaio HT7c. A análise de DRX mostra que nestes ensaios houve formação de nitratina (Figura 19) e foram obtidos os menores tamanhos de cristalito compreendidos entre 70,99 e 113,01 nm (Tabela 9). Provavelmente, a formação da nitratina causou reduções no tamanho do cristalito e preenchimento dos poros, causando redução do volume e diâmetro de poro. No entanto, o ensaio HT7c não apresentou porosidade na mesma ordem dos outros ensaios conduzidos a 200 rpm e com formação de nitratina. O motivo exato não é conhecido, mas a hipótese levantada é que também ocorreu diminuição do volume e diâmetro de poros, mas devido à maior área superficial do material HT7c, a redução não foi tão significada como nos demais ensaios (HT1, HT3 e HT5c).

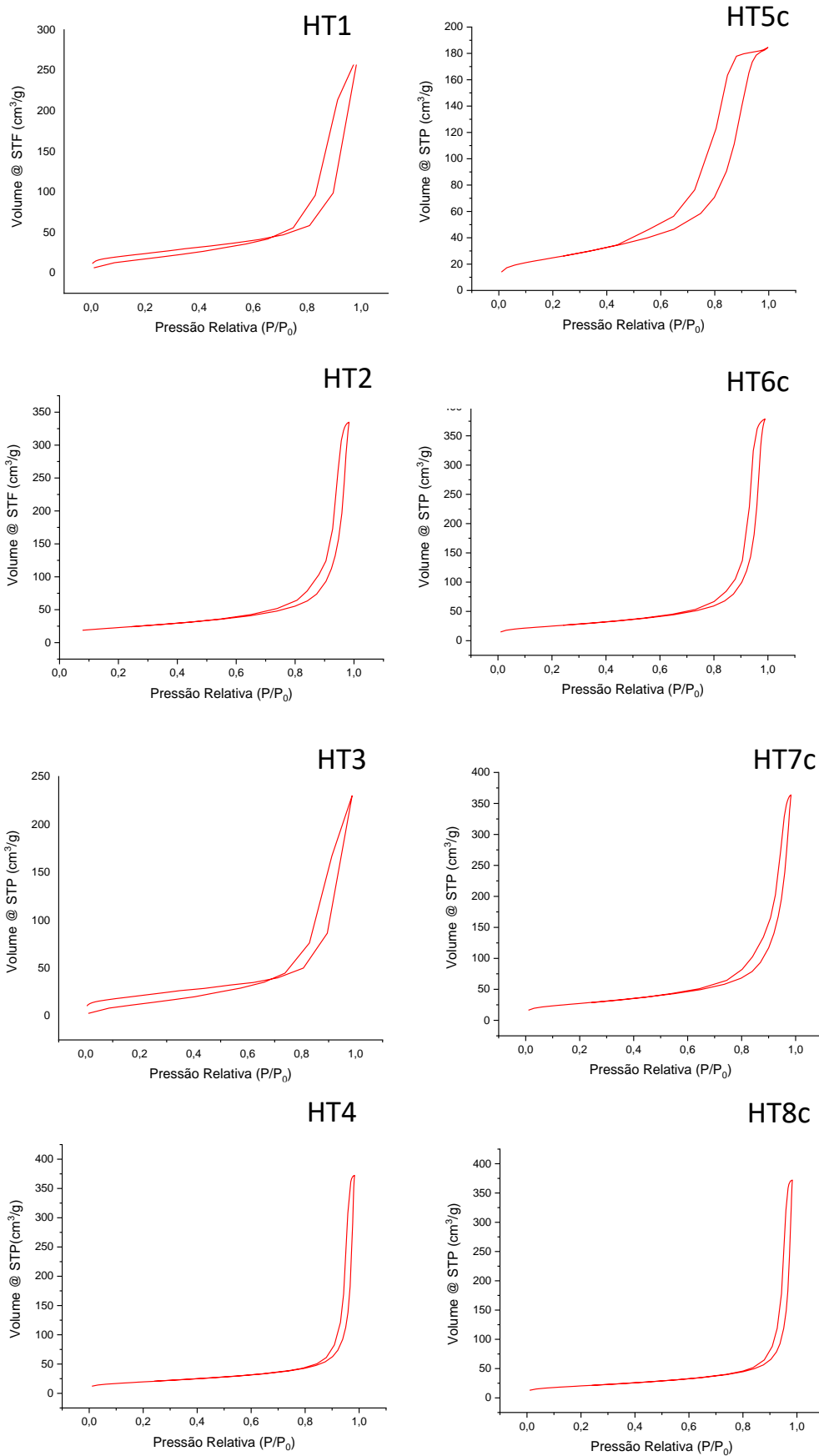
Quanto a área superficial, os menores valores foram de 69,81 m²/g (sem chicana) e 72,67 m²/g (com chicana) obtidas nos ensaios conduzidos nos níveis mais elevados do planejamento, velocidade igual a 1000 rpm e tempo de envelhecimento igual a 18 horas. O material HT7c, produzido a 200 rpm e com 18 horas de envelhecimento, apresentou a maior área superficial dentre os ensaios (97,62 m²/g). Esses resultados mostram uma correlação negativa entre a velocidade de rotação e a área superficial específica dos HDLs, ou seja, quanto maior a velocidade empregada na produção das argilas, menor área superficial. Essa correlação provavelmente é explicada pela contribuição de outros fatores, como tensão de cisalhamento entre as partículas geradas com maior velocidade de rotação e outras forças de superfícies, que não foram considerados neste estudo.

Dentre os materiais estudados, o material HT8c produziu a melhor reposta ao planejamento experimental 2³, quanto a quantidade de HDL produzida (80,81 g) e quanto a conversão em biodiesel (97,4%). No entanto, esse material apresentou uma das menores áreas superficiais (72,67 m²/g), mas volume e diâmetro de poro maiores que o material HT7c, que apresentou maior área dentre os ensaios. Isso pode ter favorecido o processo de catálise. Além disso, a contribuição de outros fatores como distribuição de locais básicos, não considerados neste estudo, podem ter contribuído para o aumento da conversão em biodiesel. Uma vez que, segundo Ma et al.,(2016) e Nasrren et al., (2015), propriedades como volume de poro e quantidade e força dos locais ativos existentes na superfície dos catalisadores favorecem a atividade catalítica.

Outra informação pertinente que pode ser extraída da Tabela 11 é a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). De acordo com a IUPAC, sólidos que contêm diâmetros porosos entre 2 e 50 nm são consideradas partículas com mesoporoso, desse modo, todos os materiais produzidos são mesoporosos.

A Figura 22 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção para os HDLs sintetizados. De acordo com a classificadas da IUPAC, as isotermas para todos os materiais correspondem ao tipo IVa que confirmam que os materiais são mesoporosos. São do tipo “a” uma vez a condensação capilar é acompanhada de uma histerese (THOMMES et al., 2015). Praticamente todos os materiais apresentam loops de histerese do tipo H3, com exceção do material HT5c que demonstrou corresponder ao tipo 1H. A histerese do tipo 3H é normalmente atribuída a agregados não rígidos de partículas semelhantes a placas, (ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, 1999; THOMMES et al., 2015) e a histerese do tipo 1H é características de materiais que exibem uma faixa estreita de mesoporos uniformes (THOMMES et al., 2015).

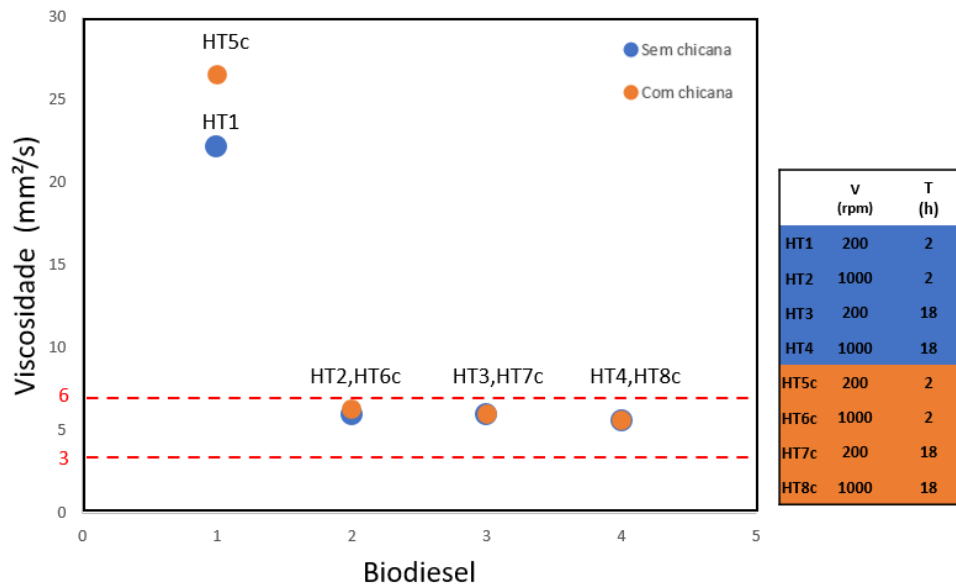
Figura 22: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos materiais produzidos



Fonte: Autora, 2023.

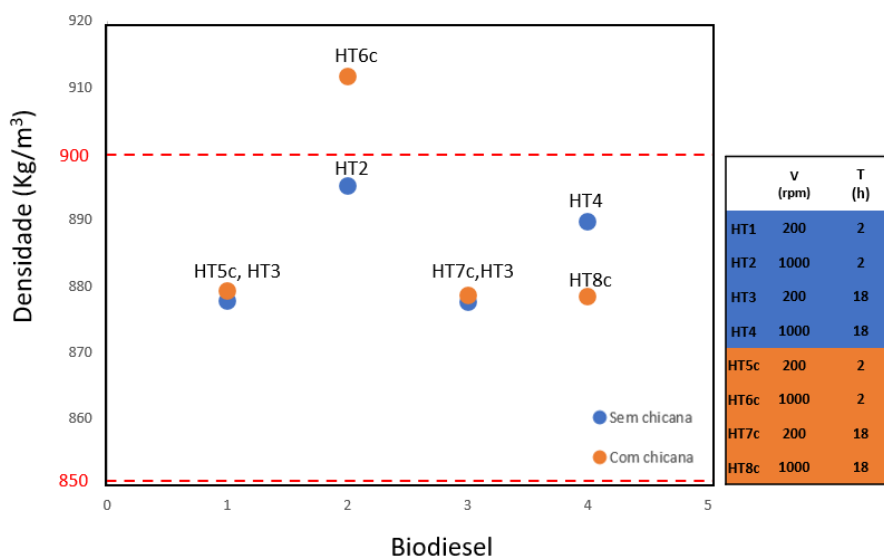
Foram também realizados testes de viscosidade e densidade, além da conversão, para caracterizar os biodieseis produzidos. As Figuras 23 e 24 mostram os resultados obtidos para a viscosidade e densidade, respectivamente, e as faixas determinadas pela Resolução ANP N° 45 DE 25/08/2014 que definem o faixa da viscosidade (3,0 a 6,0 mm²/s) e densidade (850 a 900 Kg/m³).

Figura 23: Análise de viscosidade dos biodieseis produzidos.



Fonte: Autora, 2023.

Figura 24: Análise de densidade dos biodieseis produzidos.



Fonte: Autora, 2023.

Os resultados das viscosidades dos biodieseis demonstraram que a maioria dos biodieseis produzidos estão em conformidade das normas da ANP. No entanto, dois deles não se enquadraram dentro dos limites estabelecidos, que corresponde aos biodieseis produzidos com óxidos mistos dos catalisadores HT1 e HT6c. Ao avaliar a produção desses dois HDLs, verifica-se que foram produzidos com a níveis mais baixos para a velocidade (200 rpm) e tempo (2 horas). Esses resultados também estão de acordo com conversão em biodiesel. Para o biodiesel produzido com TH1 a conversão foi de 39,6 % e com o catalisador HT6c, a conversão foi igual a 40,2 %; sendo estes os menores valores do planejamento experimental. No geral, esses resultados sugerem que as condições metodológicas com as quais os HDLs são produzidos, mantém relação com a conversão em biodiesel (aplicação) e também com as características do biodiesel produzido a partir do HDL.

Os resultados das densidades dos biodieseis, apresentou melhor atendimentos as normas, sendo apenas o biodiesel produzido com o catalisador HT6c fora da faixa limite de densidade. Esse catalisador foi produzido empregando velocidade de 200 rpm e tempo de 2 horas, no entanto esse dado é insuficiente para estabelecer uma relação com as variáveis de processo e não é observado nenhuma tendência como na análise de viscosidade. Esse fato pode estar relacionado com o tamanho da amostra (número de amostras insuficiente) ou com a ocorrência de erros na leitura da densidade.

5.2 Estudo paramétrico da produção de biodiesel

Para realizar a estudo paramétrico das condições reação da produção de biodiesel de girassol foi empregado um planejamento composto central com o óxido misto produzido a partir do HDL HT8c (resultado do planejamento 2³ da sessão 5.1). O planejamento foi realizado com 16 experimentos, sendo 2 deles réplicas do ponto central. O objetivo do estudo foi obter uma estimativa de parâmetros críticos a partir da análise das superfícies de respostas que representam a equação de segunda ordem.

A Tabela 12 apresenta a matriz de planejamento com os três fatores selecionados: tempo (h), quantidade de catalisador (%) e razão molar óleo/álcool). A resposta analisada nesta etapa foi a conversão em biodiesel.

Tabela 12: Matriz do planejamento composto central

	Váriaveis			Resposta
	Tempo (h)	Catalisador (%)	Razão molar	Biodiesel (%)
1	1 (-1)	3 (-1)	9 (-1)	9,4
2	1 (-1)	3 (-1)	15 (+1)	32
3	1 (-1)	8 (+1)	9 (-1)	36
4	1(-1)	8 (+1)	15 (+1)	65
5	3 (+1)	3(-1)	9 (-1)	50,7
6	3 (+1)	3 (-1)	15 (+1)	68
7	3 (+1)	8 (+1)	9 (-1)	84
8	3 (+1)	8 (+1)	15 (+1)	99,8
9	0,32 (- α)	5,5 (0)	12 (0)	15,9
10	3,68 (+ α)	5,5 (0)	12 (0)	89,6
11	2 (0)	1,29 (- α)	12 (0)	15,3
12	2 (0)	9,70 (+ α)	12 (0)	85
13	2 (0)	5,5 (0)	6,95 (- α)	52,4
14	2 (0)	5,5 (0)	17,04 (+ α)	88,6
15 (C)	2 (0)	5,5 (0)	12 (0)	80,8
16 (C)	2 (0)	5,5 (0)	12 (0)	78,2

Fonte: Autora, 2023.

Para a interpretação dos resultados foi utilizado o software STATISTICA 12. Na Tabela 13, são apresentados os efeitos dos fatores sobre os dados experimentais da produção de biodiesel (%) com significância de 95%.

Tabela 13: Estimativa dos efeitos tendo como resposta a conversão em biodiesel (%)

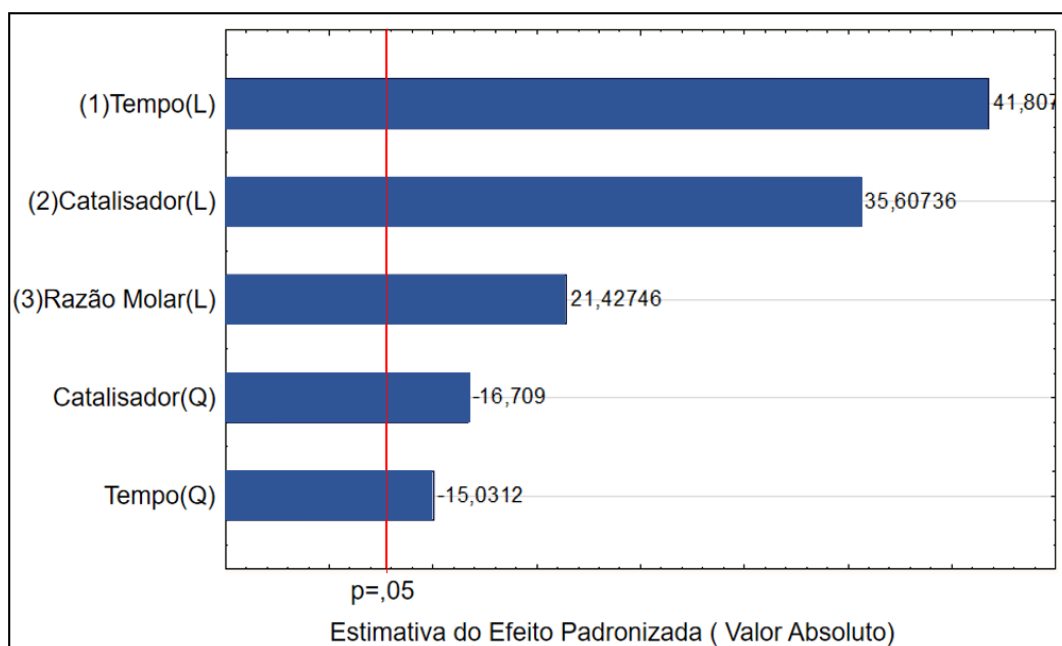
Fator	Estimativa do efeito (%)	Erro padrão	T ₁	Valor p	Estimativa por intervalo (95%)	
					Inferior	Superior
Média	79,58	1,30	61,40	0,01	63,11	96,05
Tempo (L)	41,60	0,99	41,81	0,02	28,96	54,24
Tempo (Q)	-19,32	1,21	-15,99	0,04	-34,67	-3,97
Catalisador (L)	35,43	0,99	35,61	0,02	22,79	48,07
Catalisador(Q)	-21,16	1,21	-17,52	0,04	-36,51	-5,81
Razão Molar(L)	21,32	0,99	21,43	0,03	8,68	33,96
Razão molar(Q)	-6,77	1,21	-5,60	0,11	-22,12	8,58
Tempo(L) x Catalisador(L)	1,37	1,3	1,05	0,48	-15,14	17,89
Tempo(L) x Razão Molar(L)	-4,62	1,3	-3,56	0,17	-21,14	11,89
Catalisador (L) x Razão Molar(L)	1,22	1,3	0,94	0,52	-15,29	17,74

Fonte: Autora, 2023.

A Tabela 13 permite analisar a significância dos fatores por três indicadores: distribuição t de student (t_1), valor p e intervalo de confiança. De forma análoga à sessão 5.1.1, são atendidas as seguintes condições de significância: a) o módulo de t_1 dos fatores é maior que t_1 tabelado, $t_1(95\%) = 12,710$; b) o intervalo de confiança não inclui o valor zero e c) o valor p é menor que 0,05. Logo, os fatores tempo (L e Q), catalisador (L e Q) e Razão molar (L) são significativos.

A magnitude da significância dos efeitos significativos é analisada ainda pelo gráfico de Pareto (Figura 25). Os efeitos padronizados são exibidos em barra horizontais representando o valor de t tabelado. No gráfico, os fatores que ultrapassam a linha de referência representam as variáveis com efeito significativo sobre a variável resposta com 95% de confiança.

Figura 25: Gráfico de Pareto com efeitos significativos



Fonte: Autora, 2023.

A análise dos resultados demonstra que o tempo, a quantidade de catalisador e a razão molar lineares atuam de forma positiva na conversão em biodiesel. Por outro lado, as formas quadráticas dos fatores catalisador e razão molar demonstraram contribuição negativa para a formação dos ésteres de biodiesel. Os resultados também mostraram que não há evidência de interação entre os fatores ($p < 0,05$). Resultados semelhantes também foram relatados no trabalho de Reyna-villena et al., (2019), onde somente foram significativos os efeitos puros: quantidade de catalisador (1 a 4%), razão molar óleo/álcool (1:4 a 1:24) e tempo (0 – 6 h); sendo os efeitos de interação não significativos ($p < 0,05$). Os autores constataram contribuições negativas dos efeitos quadráticos dos fatores catalisador e razão molar óleo/álcool quando avaliado o rendimento em biodiesel.

Quanto a magnitude dos efeitos significativos, a variável tempo (L) foi o fator de maior magnitude sobre a produção de biodiesel (Figura 25). Isto pode ser atribuído a complexidade da reação de transesterificação heterogênea que se desenvolve em pontos específicos da superfície do catalisador sólido (sítios catalíticos). Consequentemente, quando ocorre a adsorção dos produtos na superfície do catalisador, a reação passa a ser controlada por transferência de massa, que de maneira geral compreende as etapas de difusão da fase fluida, difusão intrapartícula, adsorção, reação em si e dessorção (XIE; PENG; CHEN, 2006). Assim, a sucessão destas etapas afeta a taxa da reação e consequentemente o tempo de reação.

Essa conversão também é afetada pela disponibilidade dos sítios ativos, neste caso atribuído à quantidade de catalisador (%) que foi a segunda variável mais significativa (Figura 25). À medida que a quantidade de catalisador aumenta, aumenta também os sítios básicos ativos que juntamente com álcool forma o centro ativo catalítico, iniciador da reação de transesterificação heterogênea (MA et al., 2016). Assim, tem-se um aumento da conversão com aumento da quantidade de catalisador. No entanto, o excesso de catalisador pode causar aumento da viscosidade, emulsificação e ou outras reações colaterais, que diminuem os rendimentos, o que pode explicar os efeitos negativos do modelo. Os efeitos negativos do modelo podem também ser atribuídos a reversibilidade da reação, uma vez que podem ocorrer reação nos sentidos diretos (produtos) e indiretos (reagentes).

O terceiro efeito mais significativo é a razão óleo/álcool, que se refere a estequiometria da reação. A estequiometria da reação requer três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo (óleo). Contudo, na prática são utilizadas razões molares maiores para promover o deslocamento do equilíbrio químico em favor da formação dos produtos aumentando o rendimento da reação. A influência dos efeitos do tempo, quantidade de catalisador e razão óleo álcool também pode ser observada através de gráficos de superfícies de respostas, dispostos nas Figuras 28, 29 e 30 no final desta sessão.

O modelo que apresenta a regressão e o comportamento das variáveis, resultou em uma equação polinomial de segunda ordem (Equação 9) que permite avaliar a variação da conversão em biodiesel a partir dos fatores tempo, catalisador e razão molar óleo álcool:

$$B = 79,58 + 20,79.T - 9,66.T^2 + 17,71.C - 10,57.C^2 + 10,65.R \quad (9)$$

Para avaliar estatisticamente o modelo e aplicar análise de variância, foi realizado teste de normalidade para avaliar os dados experimentais. A partir do Teste de Shapiro-Wilk percebeu-se que os dados obtidos das corridas experimentais apresentam uma distribuição normal, uma vez que $p(0,12828) > 0,05$ (SHAPIRO; WILK, 1965).

Para avaliar a qualidade do modelo é apresentada a tabela ANOVA (Tabela 14) que permite avaliar se o modelo empírico é adequado para descrever as respostas em função dos fatores. Portanto, a análise da tabela permite avaliar a significância estatística do modelo.

Tabela 14: ANOVA.

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade	Media quadrática (MQ)	F
Falta de ajuste	109,62	5	21,92	6,49
Erro puro	3,38	1	3,38	
Total	13334,14	15		

% de variação explicada: 99,15 %

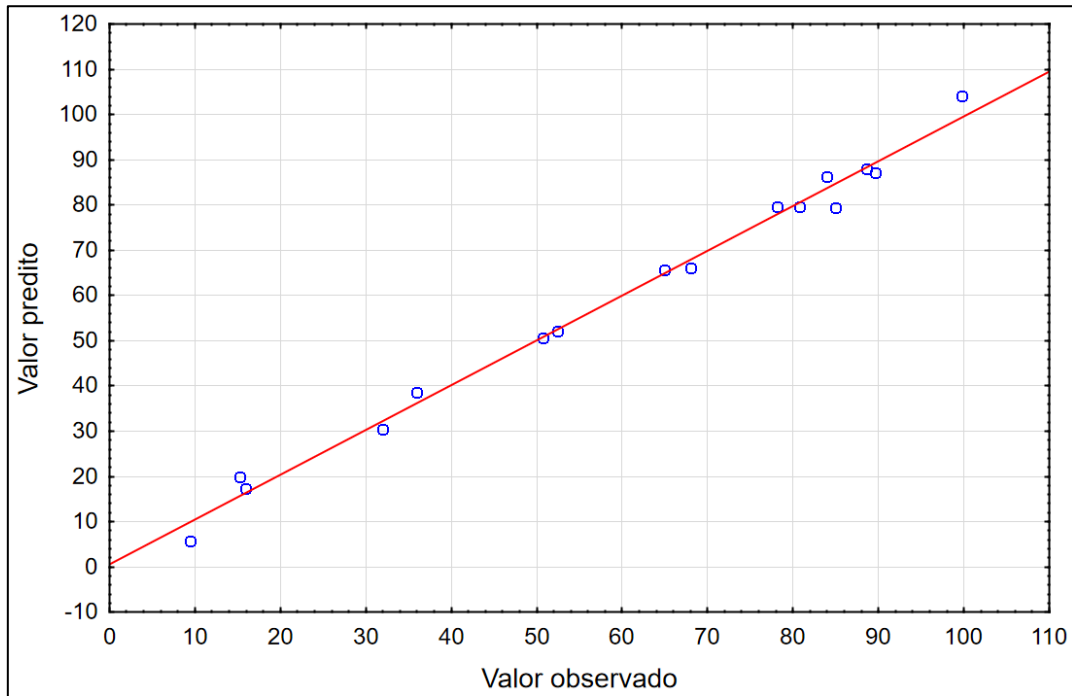
Fonte: Autora, 2023.

Para avaliar se as previsões do modelo estão em concordância com os resultados experimentais pode-se utilizar o Teste de F. Uma das formas de utilizar este teste, é medir as razões das médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro (MQ_{faj}/MQ_{ep}) para verificar se a equação de regressão é estatisticamente significativa. Na Tabela 14 verifica-se que o valor da razão MQ_{faj}/MQ_{ep} é 6,49, sendo inferior ao valor tabelado de F ($F_{1,5} = 203,2$), no nível de significância de 95%. Este valor indicar que o modelo quadrático é significativo e que descreve de forma satisfatória os dados experimentais.

O valor do coeficiente de determinação do modelo (R^2) fornece mais uma evidencia da qualidade da regressão. Para este modelo o R^2 foi de 0,99153, isso significa que 99,153% da variação total em torno da média é explicada pela regressão, enquanto o resto (0,847%) representa a porcentagem dos resíduos.

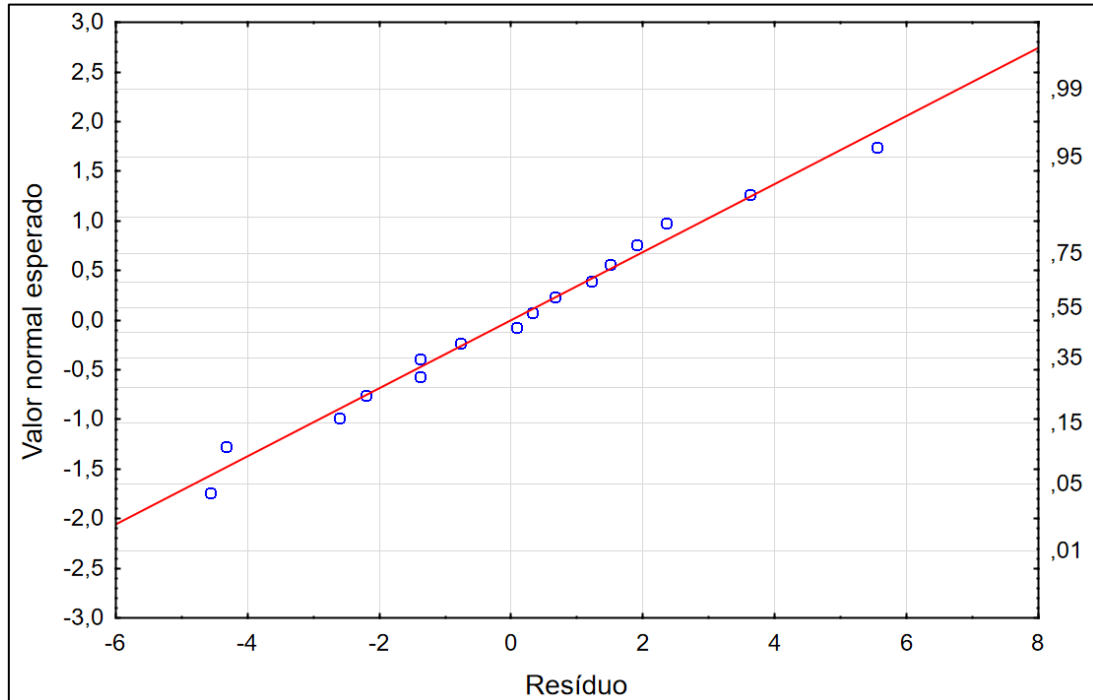
Os resíduos correspondem a diferença entre os valores previstos e os rendimentos efetivamente observados. A Figura 26 permite avaliar a o comportamento da reta ajustada do modelo em relação aos dados experimentais obtidos a partir da conversão em biodiesel. Os resíduos deixados pelo modelo variam entre - 4,57 e 3,62. Cabe ressaltar, que os resíduos podem ser resultado tanto de erros aleatórios quanto à falta de ajuste do modelo. A Figura 27 apresenta a disposição dos resíduos sobre a reta normal do valor esperado. Conforme observado os resíduos se distribuem de forma aleatória sobre a reta e sem tendências, o que reforça que o tipo de erro associado aos experimentos é do tipo aleatório.

Figura 26: Relação entre os valores preditos e observados experimentalmente



Fonte: Autora, 2023.

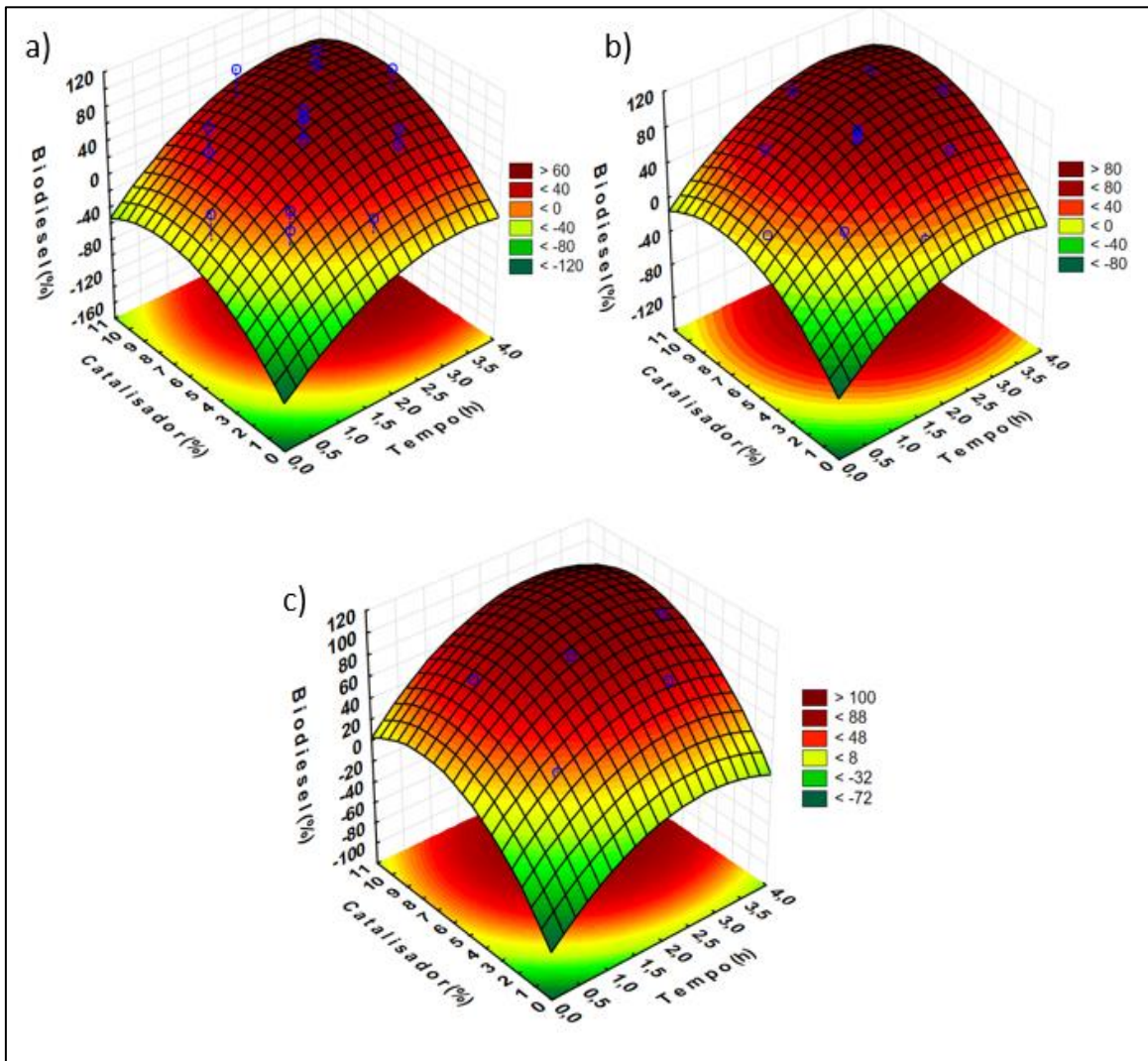
Figura 27: Valor normal esperado



Fonte: Autora, 2023.

As relações entre os parâmetros de reação da produção de biodiesel e a resposta podem ser melhor compreendidas examinando gráficos de superfície de resposta do modelo, como pode ser observado nas Figura 28, 29 e 30.

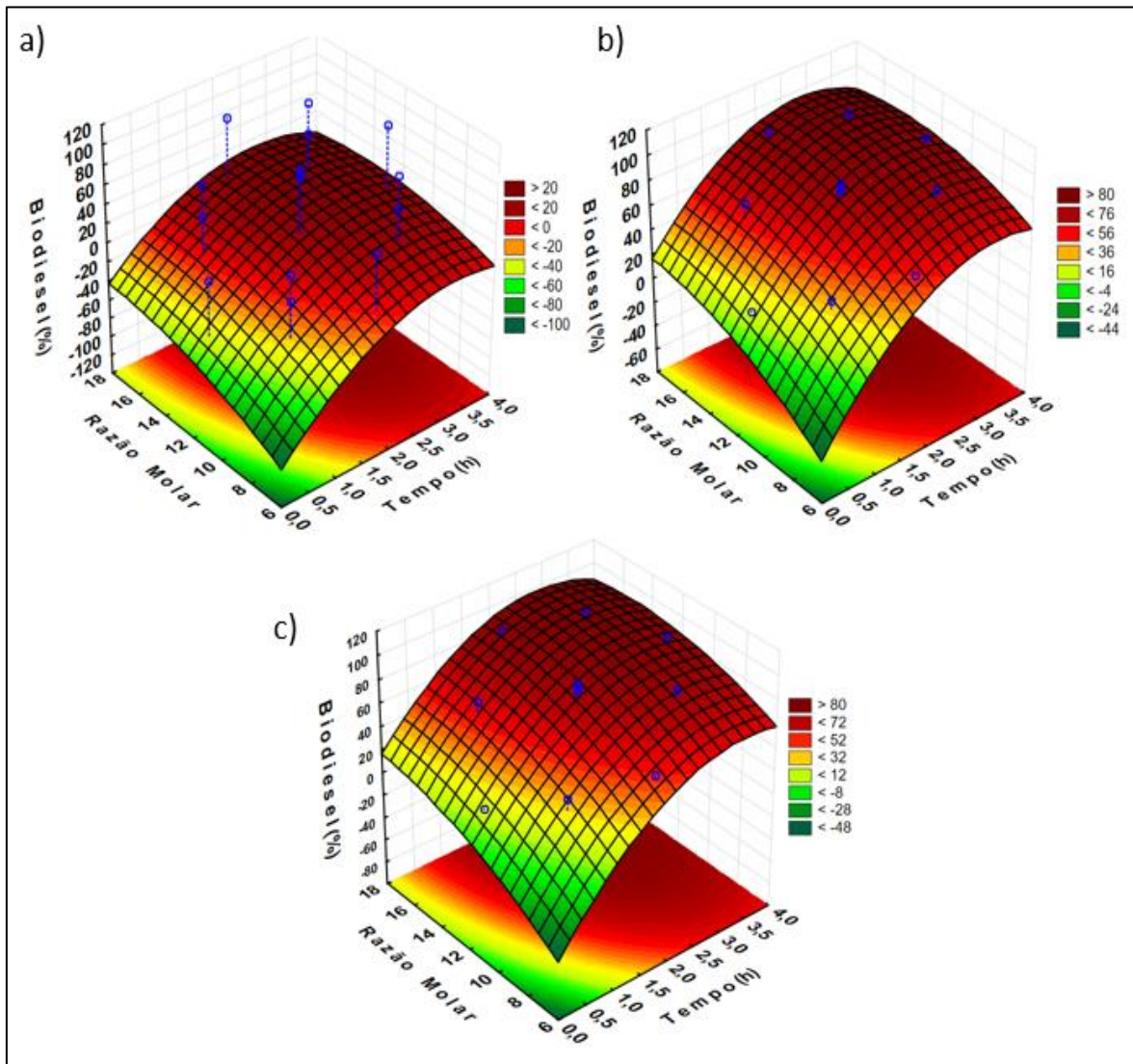
Figura 28: Superfície de respostas em função da razão molar óleo/álcool: a) 1:6,95; b) 1:12 e c) 1:17



Fonte: Autora, 2023.

Na Figura 28, observa-se boa concordância das superfícies de respostas com os dados experimentais, sendo a maior conversão em biodiesel alcançada quando foi empregado a razão molar mais alta (1:17).

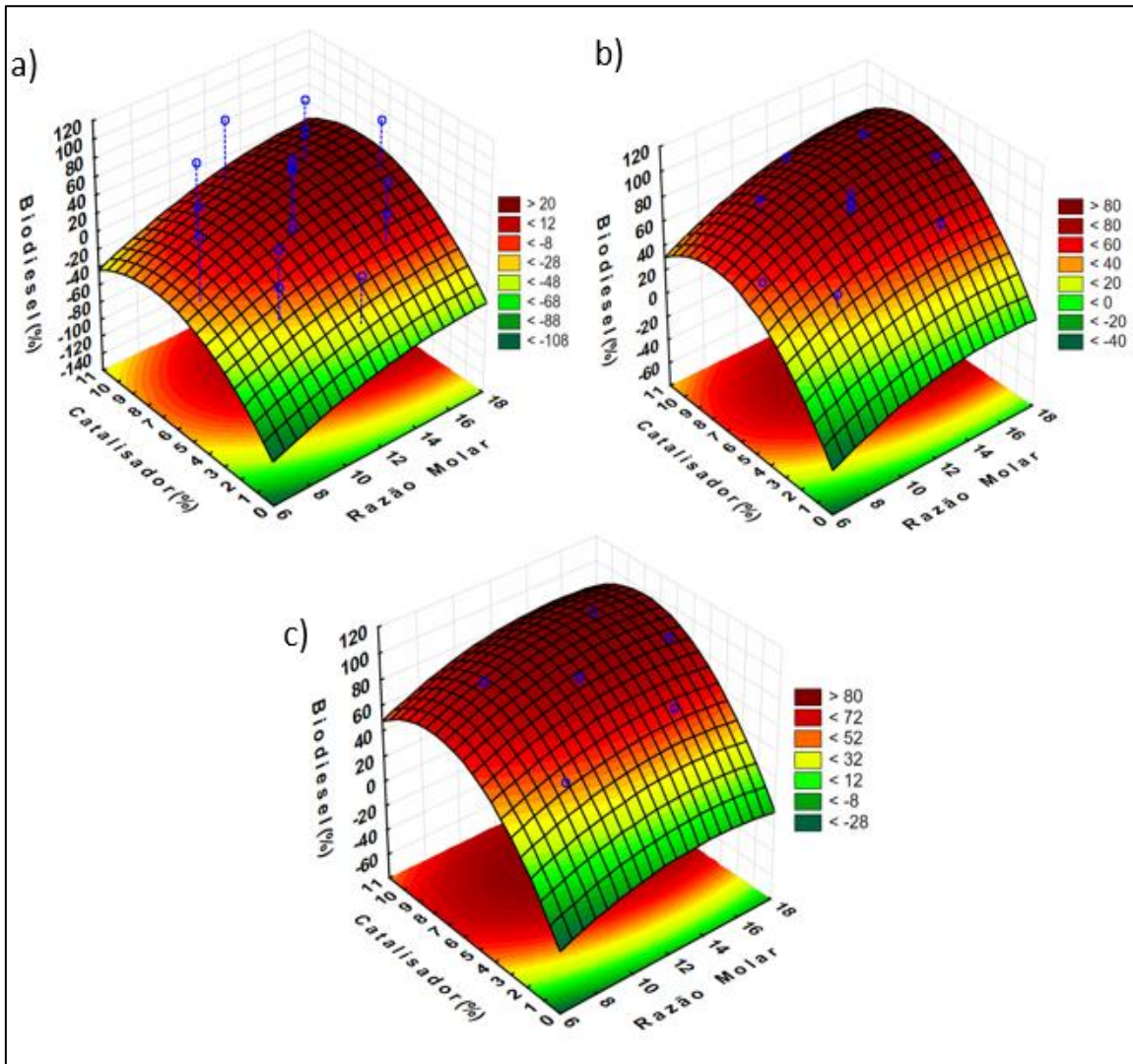
Figura 29: Superfície de respostas em função da quantidade de catalisador a) 1,29 %, b) 5,5 % e c) 9,7 %.



Fonte: Autora, 2023.

Analisando a Figura 29, observa-se que quando a quantidade de catalisador é menor e igual 1,26 % (Fig 29a), o modelo apresentou maior resíduo em relação aos dados experimentais, sendo a representativa do modelo e conversão em biodiesel maiores quando foram utilizado maior quantidade de catalisador, 5 e 9 % em peso (Fig 29b e Fig 29c).

Figura 30: Superfície de respostas em função do tempo a) 0,32 h b) 2 h e c) 3,68 h



Fonte: Autora, 2023.

A Figura 30 também apresenta resíduos maiores nos pontos em que o tempo é menor (Fig 30a), sendo os dados experimentais melhor ajustados à superfície de resposta quando o tempo de reação foi maior (Fig 30b e Fig 30c).

Com a análise dos dados e tratamento estatístico, foi possível estimar os pontos críticos da reação, que são os pontos ótimos onde há maior conversão em biodiesel teórica (Tabela 15).

Tabela 15: Variáveis críticas

Fatores/níveis	Mínimo	Crítico	Máximo
Tempo (h)	0,32	2,95	3,68
Catalisador (%)	1,30	7,77	9,70
Razão Molar	1:6,95	1:16	1:17,05
Conversão predita (%)		104,58	
Conversão experimental (%)		98,6	

Fonte: Autora, 2023.

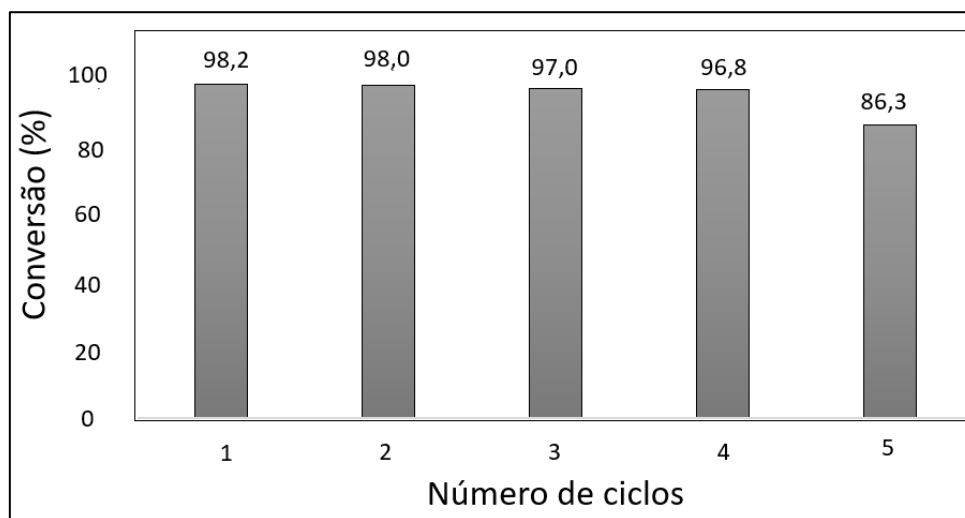
A partir da análise da Tabela 15 verifica-se que o valor estimado para a conversão é igual a 104,58%, como na prática a conversão não pode alcançar esse valor, deve-se entender esse valor como 100% de conversão em biodiesel. É observado ainda que o ponto crítico variou entre o valor mínimo e máximo de cada fator. Observa-se que na etapa de validação, a conversão real foi de 98,6 %. Essa diferença entre o valor predito e o observado experimental pode ser justificada pelos desvios da equação de regressão. Observa-se também que as condições do ponto crítico (2,95 h; 7,77 % e 1:16) foram próximos das condições do ensaio 8 (3 h; 8 %; 1:15) da Tabela 12 que alcançou rendimentos de 99,8 %, sendo este valor estatisticamente semelhante ao resultado da conversão da validação, uma vez que, encontra-se dentro da estimativa do erro associada aos experimentos.

5.2.1 Testes de regeneração

Para verificar a estabilidade do catalisador, foram realizados testes de regeneração. O catalisador produzido com os pontos críticos da otimização do biodiesel de girassol mostrou uma boa capacidade de reutilização, conforme Figura 31.

Observou-se apenas uma pequena diferença nas conversões nos primeiros 4 ciclos, refletindo baixa redução da atividade catalítica dos óxidos mistos/HDL após cada ciclo de regeneração. No entanto, no quinto ciclo observou-se uma diminuição da conversão mais acentuada (86 %). A Resolução N° 45 DE 25/08/2014 estabelece como limite mínimo o teor de éster de 96,5 %, sendo essa uma das condições para sua comercialização. Entende-se então, que de acordo com a citada resolução, o catalisador demonstrou boa atividade catalítica pelo menos por 4 ciclos de regeneração, sem necessidade de processo de tratamento dispendioso após cada execução.

Figura 31: Testes de regeneração do catalisador HT8c



Fonte: Autora, 2023.

Estes resultados estão de acordo com diversos estudos de estabilidade dos catalisadores formado por óxidos mistos/HDL, como (MA et al., 2016; NADERI; NAYEBZADEH, 2019; NASREEN et al., 2015; SANKARANARAYANAN; ANTONYRAJ; KANNAN, 2012) com ciclos de regeneração que variaram de 4 até 15 repetições, fazendo alterações metodológicas dos processos de regeneração. Os processos de regeneração podem incluir lavagens (com água, metano, etanol ou hexano) e filtragem do catalisador, seguidos de secagem em estufa (FATIMAH; RUBIYANTO; NUGRAHA, 2018; NADERI; NAYEBZADEH, 2019), de recalcinação (MA et al., 2016) ou ainda, uso direto após centrifugação da mistura reacional (NASREEN et al., 2015).

As razões que levam a desativação dos catalisadores podem incluir: 1) bloqueio dos locais ativos do catalisador pela adsorção de ácidos graxos livres, glicerol e impurezas; 2) envenenamento de sítios catalíticos pelo CO₂; 3) deposição de compostos carbonáceos na superfície do catalisador; 4) presença de compostos orgânicos residuais); 5) lixiviação das espécies ativas e 6) alteração da estrutura dos catalisadores, como diminuição da área superficial, poros e basicidade da superfície (SHUMAKER et al., 2008; FATIMAH; RUBIYANTO; NUGRAHA, 2018; GAO et al., 2010; MA et al., 2016; TANG et al., 2016; GUPTA; AGARWAL; DALAI, 2020).

6. CONCLUSÕES

Este estudo investigou o processo de produção dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) de MgAl-NO₃. A produção das argilas foi descrita em função das principais variáveis de processo de um reator em batelada. O estudo foi realizado empregando planejamento fatorial 2³ a partir das variáveis: velocidade de agitação (200 e 1000 rpm), tempo de mistura (2 e 18 h) e presença ou ausência de chicanas, tendo como resposta a quantidade de HDL produzida e a conversão em biodiesel. Os resultados do apontaram que os fatores significativos tendo como resposta a quantidade de HDL produzida (51,94 – 80,81 g) são: velocidade de agitação e tempo de envelhecimento. Para a conversão de biodiesel (39,6 – 97,4 %), os mesmos fatores se mostraram significativos, sendo também significativo a interação entre velocidade e tempo.

Quanto à influência das variáveis de processo sobre a formação e aplicação dos HDLs, os resultados demonstraram que há um efeito de propagação, que se inicia deste o tanque de mistura durante a produção das argilas, se estende para as características estruturais e químicas do material produzido e por fim, se reproduz sobre a aplicação dada esse material. Constituindo um efeito em cadeia, resultado da seleção das variáveis de processo que são determinantes na promoção da transferência de massa e energia para o sistema.

A análise dos dados, que englobaram tantos os aspectos macroscópicos e microscópicos, demonstraram que a velocidade de agitação atua de forma mais ativa na definição de homogeneidade das misturas e em associação com a tempo de envelhecimento, têm seus efeitos maximizados.

Os aspectos macroscópicos mostraram diferenças significativas de homogeneidade e de dispersão dos reagentes, que causaram variações nos aspectos das misturas e nas características do HDLs, como flutuações da viscosidade aparente, variações nos processos de sedimentação e trituração dos materiais.

Nas análises microscópicas, as variações dos dados de área superficial (69,81 – 97,62 m²/g), volume de poro (0,28 – 0,59 cm³/g) e diâmetro de poro (11,40 – 34,66 nm) FTIR e TG/DTG são resultados das variáveis de processo, uma vez que as demais condições foram fixas, mas não foi possível estabelecer uma relação direta entre esses indicadores e os fatores. Diferente do DRX, que confirmaram que o controle dessas variáveis é crucial para a definição da pureza de fase, cristalinidade e tamanho do cristalito (70,99 – 174,79 nm) do HDL produzido, sendo os melhores resultados obtidos

quando os HDLs foram produzidos a altas taxa de velocidade (1000 rpm) e maiores tempos de envelhecimento (18 h).

Quanto a análise microscópica do biodiesel, além da conversão, a densidade e viscosidade também variam em função das variáveis de processo. Sendo seus valores extrapolados em relação à Resolução ANP N° 45 DE 25/08/2014, em geral, quando foram utilizadas baixas velocidades de agitação (200 rpm) e tempo de envelhecimento (2 h) na produção das argilas.

A segunda etapa do estudo, realizou a otimização da produção de biodiesel com o HDL aperfeiçoado na primeira etapa. O planejamento composto central estimou os parâmetros críticos a partir da análise de uma superfície de resposta de segunda ordem. Sendo as condições otimizadas para o tempo, catalisador e razão molar iguais a 2,95 h, 7,77% e 1:16, respectivamente. Em geral, o tratamento estatístico e o modelo se ajustaram bem aos dados experimentais, com 99,153% explicada pela regressão e resíduos compreendidos na faixa de - 4,57 a 3,62.

E por fim, ao se avaliar a estabilidade dos catalisadores formados por óxidos mistos/HDLs, os estudos demonstraram que os catalisadores possuem atividade catalíticas satisfatória por até 4 ciclos de acordo com a Resolução ANP N° 45 DE 25/08/2014 que estabelece que a conversão do biodiesel deve ser superior a 96,5%.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Embora importantes resultados tenham sido apresentados por este estudo, questões complementares ainda precisam ser abordadas com maior profundidade. As seguintes problemáticas que podem abordadas são:

- Ampliar o número de variáveis estudadas no planejamento 2^k para melhorar a caracterização dos fenômenos de mistura nos tanques agitados durante a produção dos HDLs.
- Realizar a otimização da produção de HDLs através da ampliação do planejamento 2^k para um 3^k ou composto central, afim de definir o ponto ótimo para a produção das argilas.
- Realizar estudos da atividade catalíticas dos óxidos mistos/HDLs em ambiente inerte afim de avaliar e prevenir a contaminação dos sítios ativos catalíticos.
- Realizar um estudo extensivo sobre a regeneração dos catalisadores de óxidos mistos/HDLs para entender os mecanismos de desativação e reativação utilizando técnicas outras técnicas, tais como recalcação após sua desativação parcial.
- Realizar estudos de catálise com HDLs com adição de um terceiro metal, afim de aumentar a força básica dos catalisadores produzidos a partir dos HDLs.

8. REFERÊNCIAS

- ALVES, A. A. Hidróxidos duplos lamelares aplicados à obtenção de biodiesel. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do rio Grande do Norte, 2009.
- ARZAMENDI, G. et al. Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil. **Catalysis Today**, v. 135, p. 305–313, 2008.
- BADREDDINE, M. et al. Ion exchange of different phosphate ions into the zinc – aluminium – chloride layered double hydroxide. **Materials Letters**, v. 38, p. 391–395, 1999.
- BÁLSAMO, N. et al. Nanoclays as dispersing precursors of La and Ce oxide catalysts to produce high-valued derivatives of biodiesel by-product. **Molecular Catalysis**, n. November 2018, p. 110290, 2019.
- BALSAMO, N. F. et al. Mixed oxides tuned with alkaline metals to improve glycerolysis for sustainable biodiesel production. **Catalysis Today**, v. 279, p. 209–216, 2017.
- BATTAGLINI, N. M. P. Avaliação do comportamento de impelidores especiais em misturas de fluidos. 1998. 133f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, SP, 1998.
- BENDINELLI, E. V., AOKI, I. V., MARGARIT-MATOS, I. C. P. Tratamento e caracterização de hidróxido duplo lamelar para armazenamento de inibidor de corrosão. INTERCORR2014_048, 2014.
- BOUKHALFA, N.; BOUTAHALA, M.; DJEBRI, N. Synthesis and characterization of ZnAl-layered double hydroxide and organo-K10 montmorillonite for the removal of diclofenac from aqueous solution. **Adsorption Science e Technology**, v. 35, p. 20–36, 2017.
- CACHONI, M. A. Análise da influência da geometria e das condições de operação de um reator piloto agitado aplicado à processos de esterificação e polimerização com uso de CFD. Dissertação (Mestrado em Processos Industriais) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, 2018.
- CANTRELL, D. G. et al. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. v. 287, p. 183–190, 2005.
- CAPEK, L. et al. The Effect of Thermal Pre-Treatment on Structure , Composition , Basicity and Catalytic Activity of Mg / Al Mixed Oxides. p. 586–593, 2013.
- CERMELJ, K. et al. Layered double hydroxide nanosheets via solvothermal delamination. **Journal of Energy Chemistry**, v. 35, p. 88–94, 2019.

CIDES, A. C.; GOMEZ, J. L.; CEKINSKI, E. Análise comparativa da eficiência de agitação em tanques de mistura com duplo impelidor (âncora - PBT) em regime laminar através de CFD. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. Anais Eletrônicos... Florianópolis: COBEQ, 2015. p. 11811–11818. Disponível em: <<http://www.proceedings.blucher.com.br>>. Acesso em: 17 set. 2017.

COKER A. K., 2001. Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design, 2001.

CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. A new method of intercalation by anion exchange in layered double hydroxides. **Chem Comm**, p. 155–156, 1999.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares : síntese , estrutura , propriedades e aplicações. **Química nova**, v. 21, n. July, 1998.

CUBAS, S. A. Influência do tamanho da biopartícula e da agitação no desempenho de reatores anaeróbios em bateladas sequenciais, contendo biomassa imobilizada, para tratamento de águas residuárias. 2004. Tese (Doutorado em engenharia civil) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2004.

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L. Revisão. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159–171, 2010.

DI COSIMO, J. I. et al. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. v. 510, p. 499–510, 1998.

DI SERIO, M. et al. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45, p. 3009–3014, 2006.

DING, Y.; ALPAY, E. Adsorption-enhanced steam } methane reforming. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 3929–3940, 2000.

DOMINGUINI, L. et al. Retardância de Chama em Poliestireno : Efeito da Adição de Hidróxidos Duplos Lamelares de Magnésio e Alumínio por Solubilização em Clorofórmio Polystyrene Flame Retardant : Effect of Addition of Layered Double Hydroxides of Magnesium and Aluminum by Solub. **Resvista Virtual de Química**, v. 6, p. 1121–1129, 2014.

FATIMAH, I.; RUBIYANTO, D.; NUGRAHA, J. Preparation , characterization , and modelling activity of potassium fluoride modified hydrotalcite for microwave assisted biodiesel conversion. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 8, n. March, p. 63–70, 2018.

FERNÁNDEZ, J.M. et al. The effect of iron on the crystalline phases formed upon thermal decomposition of Mg-Al-Fe hydrotalcites. **J. Mater. Chem.**, 1998.

FERREIRA, O.P. et al. Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe-based hydrotalcite compounds. **J. Solid State Chem.**, 2004.

GAO, L. et al. Biodiesel Synthesis Catalyzed by the KF / Ca - Mg - Al Hydrotalcite Base Catalyst. n. 14, p. 646–651, 2010.

GARAVITO, A. M. T. Determinação experimental do consumo de potência para impelidores âncora e helicoidal usando fluidos pseudoplásticos de alta viscosidade. Dissertação (Mestrado em Engenharia química). Universidade Estadual de Campinas, 2013.

GU, P. et al. Recent advances in layered double hydroxide-based nanomaterials for the removal of radionuclides from aqueous solution *. **Environmental Pollution**, v. 240, p. 493–505, 2018.

GUPTA, J.; AGARWAL, M.; DALAI, A. K. Journal of Industrial and Engineering Chemistry An overview on the recent advancements of sustainable heterogeneous catalysts and prominent continuous reactor for biodiesel production. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, n. 2019, 2020.

HÁJEK, M. et al. Transesterification of rapeseed oil by Mg – Al mixed oxides with various Mg / Al molar ratio. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 160–167, 2015.

HÁJEK, M. et al. Applied Clay Science Statistical evaluation of the mutual relations of properties of Mg / Fe hydrotalcites and mixed oxides as transesterification catalysts. v. 154, n. November 2017, p. 28–35, 2018.

HERNÁNDEZ, P. S. et al. Methanolysis of Simarouba Glauca DC oil with hydrotalcite-type ZnCuAl catalysts. **Catalysis Today**, v. 349, p. 48–56, 2020.

HINCAPIÉ, G.; LÓPEZ, D.; MORENO, A. Infrared analysis of methanol adsorption on mixed oxides derived from Mg / Al hydrotalcite catalysts for transesterification reactions. **Catalysis Today**, v. 302, n. 7, p. 277–285, 2018.

HSU, Y.; WU, J. C. S.; NGUYEN, V. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Mg x Al-LDHs layered double hydroxides catalysts for boosting catalytic synthesis of biodiesel and conversion of by-product into valuable glycerol carbonate. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 104, p. 219–226, 2019.

HUR, T. et al. New approach to the synthesis of layered double hydroxides and associated ultrathin nanosheets in de-ionized water by laser ablation New approach to the synthesis of layered double hydroxides and associated ultrathin nanosheets in de-ionized water by laser. **Journal Applied Physics**, v. 108, p. 114–312, 2010.

INACIO, J.; FORANO, C.; BESSE, J. P. Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides. 2001.

IWASAKI, T. et al. Novel mechanochemical process for facile and rapid synthesis of a Co – Fe layered double hydroxide. **Materials Letters**, v. 68, p. 406–408, 2012.

JIA, Z. et al. An explorative analysis of the prognostic value of lactate dehydrogenase for survival and the chemotherapeutic response in patients with advanced triple-negative breast cancer. *Oncotarget*, 2018.

JOAQUIM JUNIOR, C. F.; CEKINSKI, E.; MUNHEZ, J. R.; URENIA, L. C. Agitação e mistura na indústria. Ed. LTC, 2007.

KHAN, A. I.; LEI, L.; NORQUIST, A. J. Intercalation and controlled release of pharmaceutically active compounds from a layered double hydroxide†. **Chem. Commun.**, p. 2342–2343, 2001.

KOUZU, M. et al. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. v. 87, p. 2798–2806, 2008.

KUŚTROWSKI, P. et al. Aldol condensation of citral and acetone over mesoporous catalysts obtained by thermal and chemical activation of magnesium – aluminum hydrotalcite-like precursors. **Applied Catalysis A: General**, v. 302, p. 317–324, 2006.

LIMMANEE, S. et al. Mixed oxides of Ca, Mg and Zn as heterogeneous base catalysts for the synthesis of palm kernel oil methyl esters. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 616–624, 2013.

LINS, P. V. DOS S. et al. Evaluation of caffeine adsorption by MgAl-LDH / biochar composite. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 31804–31811, 2019.

LOPEZ, T. et al. Synthesis and Characterization of Sol - Gel Hydrotalcites . Structure and Texture †. **Langmuir**, v. 12, p. 189–192, 1996.

LUKASHIN, A. V et al. A study of the anion exchange in layered double hydroxides with the use of a tritium label. **Doklady Chemistry**, v. 396, n. 2, p. 95–98, 2004.

MA, R. et al. Synthesis and Exfoliation of Co²⁺ - Fe³⁺ Layered Double Hydroxides : An Innovative Topochemical Approach. **J. AM. CHEM. SOC.**, v. 129, p. 5257–5263, 2007.

MA, R. et al. Topochemical Synthesis of Co-Fe Layered Double Hydroxides at Varied Fe / Co Ratios : Unique Intercalation of Triiodide and Its Profound Effect. **J. AM. CHEM. SOC**, v. 133, p. 613–620, 2010.

MA, Y. et al. Mixed methanol / ethanol on transesterification of waste cooking oil using Mg / Al hydrotalcite catalyst. **Energy**, v. 107, p. 523–531, 2016a.

MAHLIA, T. M. I.; SYAZMI, Z. A. H. S. Patent landscape review on biodiesel production : Technology updates. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 118, n. November 2019, p. 109526, 2020.

MEILI, L. et al. Mg-Al-HDL/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 11–20, 2019.

MIYATA, S. Anion - exchange properties of hydrotalcite - like compounds. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, n. 4, p. 305–311, 1983.

- MILAGRES, L. M. Preparo e avaliação do hidróxido duplo lamelar de cálcio e alumínio na remoção de cobre(II), níquel(II), zinco(II) e cromo(VI) de solução aquosa. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal de Viçosa, 2015.
- MODROGAN, C. et al. Mixed Oxide Layered Double Hydroxide Materials : Synthesis , Characterization and Efficient Application for Mn^{2+} Removal from Synthetic Wastewater. **Materials**, v. 13, p. 4089, 2020.
- MONTANARI, T. et al. Zinc – aluminum hydrotalcites as precursors of basic catalysts : Preparation , characterization and study of the activation of methanol. **Catalysis Today**, v. 152, p. 104–109, 2010.
- NADERI, F.; NAYEBZADEH, H. Performance and stability assessment of Mg-Al-Fe nanocatalyst in the transesterification of sunflower oil: Effect of Al/Fe molar ratio. **Industrial Crops and Products**, v. 141, 1 dez. 2019.
- NASREEN, S. et al. Preparation of biodiesel from soybean oil using La/Mn oxide catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 131, p. 290–296, 2015.
- NAVAJAS, A. et al. Outstanding performance of rehydrated Mg-Al hydrotalcites as heterogeneous methanolysis catalysts for the synthesis of biodiesel. v. 211, n. January 2017, p. 173–181, 2018.
- NAZÁRIO, J.L. Avaliação do Efeito da Agitação e Mistura no Processo de Produção do Biodiesel de Mamona via Transesterificação Metálica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas, 2014.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I.R.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria: como variar tudo ao mesmo tempo. 2. ed. Editora da Unicamp, 2001.
- PAUL, E. L., ATIEMO-OBENG, V. A., KRESTA, S. M. Handbook of industrial mixing science and practice: Experimental Methods. Editora John Wiley & Sons, Inc., 2003
- PEITER, A. S. Estudo experimental, simulação e modelagem do efeito de agitação e mistura no processo da produção de biodiesel de soja (glycine max) metálico e etílico. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, 2017.
- PEITER, A. S. et al. Journal of King Saud University – Science Stirring and mixing in ethylic biodiesel production. **Journal of King Saud University - Science**, v. 32, p. 54–59, 2020.
- PÉREZ, C. N. et al. Hydrotalcites as precursors for Mg , Al-mixed oxides used as catalysts on the aldol condensation of citral with acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 272, p. 229–240, 2004.
- PRADO, R. G. et al. Multivariate method for transesterification reaction of soybean oil using calcined mg – al layered double hydroxide as catalyst. p. 1062–1073, 2014.

REIS, M. J. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou com macromoléculas intercaladas. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, 2009.

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

REYNA-VILLANUEVA, L. R. et al. Biodiesel production using layered double hydroxides and derived mixed oxides : The role of the synthesis conditions and the catalysts properties on biodiesel conversion. v. 251, n. March, p. 285–292, 2019.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications**. San Diego - USA: Academic Press, 1999.

SAEGHER, T. DE et al. Monometallic Cerium Layered Double Hydroxide Supported Pd-Ni Nanoparticles as High Performance Catalysts for Lignin Hydrogenolysis. **Materials**, v. 13, p. 961, 2020.

SAHU, A. K. et al. CFD modelling and mixing in stirred tanks. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 2285–2293, 1999.

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, abr. 2012.

SANTOS, G. E. DE S. DOS et al. Layered double hydroxides / biochar composites as adsorbents for water remediation applications : recent trends and perspectives. **Journal of Cleaner Production**, n. xxxx, 2020.

SANTOS, S. S.; CORRÊA, J. A. M. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO₃ : propriedades morfológicas , estruturais e comportamento térmico (Synthesis of layered double hydroxides of the Cu, Zn, Al-CO₃ system : morphological and structural properties and th. **Cerâmica**, v. 57, p. 274–280, 2011.

SERIO, M. DI et al. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. n. 9, p. 207–217, 2008.

SHAN, R. et al. Adsorption of Cd (II) by Mg – Al – CO₃ - and magnetic Fe₃O₄/Mg – Al – CO₃ -layered double hydroxides : Kinetic , isothermal , thermodynamic and mechanistic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 42–49, 2015.

SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). **Biometrika**, v. 52, 1965.

SHUMAKER, J. L. et al. Biodiesel production from soybean oil using calcined Li – Al layered double hydroxide catalysts. v. 115, n. May, p. 56–61, 2007.

- SHUMAKER, J. L. et al. Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts. v. 82, p. 120–130, 2008.
- SILVA, A. F. DA; DUARTE, J. L. DA S.; MEILI, L. Different routes for MgFe / LDH synthesis and application to remove pollutants of emerging concern. **Separation and Purification Technology**, v. 264, p. 118353, 2021.
- SINGH, D. et al. Chemical compositions , properties , and standards for different generation biodiesels : A review. **Fuel**, v. 253, n. March, p. 60–71, 2019.
- SPOGIS, N. J. R. N. Design of a High-Efficiency Hydrofoil Through the Use of Computational Fluid Dynamics and Multiobjective Optimization. **Process systems engineering**, v. 55, n. 7, p. 1723–1735, 2009.
- SUN, X.; NEUPERGER, E.; DEY, S. K. Insights into the Synthesis of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanoparticles: Part 1. Optimization and Controlled Synthesis of Chloride-Intercalated LDH. **Journal of colloid and interface science**, v. 459, p. 264–272, 2015.
- TANG, S. et al. Impacts of biodiesel blends on PM 2.5, particle number and size distribution , and elemental/organic carbon from nonroad diesel generators. **FUEL**, v. 172, p. 11–19, 2016.
- TATHOD, A. P.; GAZIT, O. M. Fundamental Insights into the Nucleation and Growth of Mg – Al Layered Double Hydroxides Nanoparticles at Low Temperature. **Crystal Growth e Design**, v. 16, p. 6709–6713, 2016.
- TEIXEIRA, T. P. F. et al. Use of calcined layered double hydroxides for the removal of color and organic matter from textile effluents : kinetic , equilibrium and recycling studies. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, p. 19–26, 2014.
- THITE, V.; GIRIPUNJE, S. M. Chloride intercalated Zn-Al layered double hydroxide nanoparticles : novel photoluminescent colloids Chloride intercalated Zn-Al layered double hydroxide nanoparticles : novel photoluminescent colloids. **Mater. Res. Express**, v. 6, p. 105082, 2019.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- VACCARI, A. Clays and catalysis : a promising future. p. 161–198, 1999.
- VANESSA, P. et al. Adsorption of a non-steroidal anti-inflammatory drug onto MgAl / LDH- activated carbon composite – Experimental investigation and statistical physics modeling. **Colloids and Surfaces A**, v. 586, 2020.
- VELOSO, O. et al. Condensation of glyceraldehyde acetonide with ethyl acetoacetate over Mg , Al-mixed oxides derived from hydrotalcites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, p. 23–30, 2008.

WANG, J. et al. Interlayer structure and dynamics of Cl-bearing hydrotalcite: far infrared spectroscopy and molecular dynamics modeling. **American Mineralogist**, v. 88, p. 398–409, 2003.

WANG, B. et al. Surface modification of layered double hydroxides and incorporation of hydrophobic organic compounds. **Materials Chemistry and Physics**, v. 92, p. 190–196, 2005.

WANG, L. et al. Composites : Part A Layer-by-layer assembly of layered double hydroxide / rubber multilayer films with excellent gas barrier property. **Composites Part A**, v. 102, p. 314–321, 2017.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Calcined Mg – Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. v. 246, p. 24–32, 2006.

YAMAMOTO, T. et al. Synthesis of hydrotalcite with high layer charge for CO₂ adsorbent. **Energy Convers. Mgmt**, v. 36, p. 6–9, 1995.

YAN, S.; SALLEY, S. O.; NG, K. Y. S. Applied Catalysis A : General Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. v. 353, p. 203–212, 2009.

YASAEI, M. et al. Synthesis and characterization of ZnAl-NO₃ (-CO₃) layered double hydroxide: A novel structure for intercalation and release of simvastatin. *Applied Surface Science*, v. 467–468, n. October 2018, p. 782–791, 2019.

ZENG, H. et al. Preparation of Mg-Al Hydrotalcite by Urea Method and Its Catalytic Activity for Transesterification. **AIChE Journal**, v. 55, p. 1229–1235, 2009.

ZHENG, Y. et al. Prediction of viscosity of biodiesel blends using various artificial model and comparison with empirical correlations. **Renewable Energy**, v. 153, p. 1296–1306, 2020.

APÊNDICES

Apêndice A – Dados das análises de conversão de biodiesel em duplicada.

Amostra	Ensaio 1	Ensaio 2	Média
HT1	41,1	38	39,6 ± 1,6
HT2	93,6	90,9	92,3 ± 1,4
HT3	73,6	73,9	73,8 ± 0,2
HT4	89,8	90,1	90,0 ± 0,2
HT5c	40,2	42,2	41,2 ± 1,0
HT6c	85,9	85,4	85,7 ± 0,3
HT7c	77,9	76,5	77,2 ± 0,7
HT8c	98,1	96,6	97,4 ± 0,8

Apêndice B – Dados das análises de viscosidade em triplicada.

Amostra	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Média
HT1	22,19	22,18	22,19	22,19 ± 0,00
HT2	6,01	5,97	5,97	5,98 ± 0,02
HT3	5,99	5,99	5,98	5,99 ± 0,00
HT4	5,64	5,63	5,63	5,63 ± 0,00
HT5c	26,58	26,54	26,54	26,55 ± 0,02
HT6c	6,35	6,35	6,34	6,35 ± 0,00
HT7c	6,00	6,03	6,03	6,02 ± 0,01
HT8c	5,64	5,64	5,65	5,64 ± 0,00

Apêndice C – Dados das análises de densidade em triplicada.

Amostra	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Média
HT1	878,50	878,00	876,80	877,77 ± 0,71
HT2	895,80	894,90	894,60	895,10 ± 0,51
HT3	880,40	876,70	875,80	877,63 ± 1,99
HT4	889,90	889,80	889,70	889,80 ± 0,08
HT5c	879,50	879,70	879,00	879,40 ± 0,29
HT6c	912,60	911,40	910,90	911,63 ± 0,71
HT7c	879,10	878,70	878,30	878,70 ± 0,33
HT8c	879,50	878,20	877,60	878,43 ± 0,79

Apêndice D – Dados dos testes de regeneração da análise de conversão de biodiesel em duplicada.

Amostra HT8c	Ensaio 1	Ensaio 2	Média
Ciclo 1	98,3	98,1	98,2 ± 0,1
Ciclo 2	98,1	97,9	98,0 ± 0,1
Ciclo 3	96,7	97,3	97,0 ± 0,3
Ciclo 4	97,0	96,6	96,8 ± 0,2
Ciclo 5	85,4	85,2	86,3 ± 1,0