

INSTITUTO DE QUÍMICA

NOVOS CATALISADORES PARA TRANSESTERIFICAÇÃO DE
ÓLEOS VEGETAIS

OSVALDO CANDIDO LOPES

TESE DE MESTRADO

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

CAMPINAS

1983

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL



COORDENAÇÃO DOS CURSOS DE PÓS-GRADUAÇÃO

UNICAMP

AUTORIZAÇÃO PARA QUE A UNICAMP POSSA FORNECER, A PREÇO DE CUSTO, CÓPIAS DA TESE A INTERESSADOS

Nome do Aluno: OSVALDO CANDIDO LOPES

Nº de Identificação: 805278

Endereço para Correspondência: Instituto de Química - UNICAMP

Curso: Mestrado em Química Inorgânica

Nome do Orientador: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

Título da Dissertação ou Tese: "Novos Catalisadores para Transesterificação de Óleos Vegetais"

Data proposta para a Defesa: 02 de março de 1983

(O Aluno deverá assinar um dos 3 itens abaixo)

1) Autorizo a Universidade Estadual de Campinas a partir desta data, a fornecer, a preço de custo, cópias de minha Dissertação ou Tese a interessados.

1/1
Data

[Assinatura]
assinatura do aluno

2) Autorizo a Universidade Estadual de Campinas, a fornecer, a partir de dois anos após esta data, a preço de custo, cópias de minha Dissertação ou Tese a interessados.

21/10/83
Data

[Assinatura]
assinatura do aluno

3) Solicito que a Universidade Estadual de Campinas me consulte, dois anos após esta data, quanto à minha autorização para o fornecimento de cópias de minha Dissertação ou Tese, a preço de custo, a interessados.

1/1
Data

[Assinatura]
assinatura do aluno

De acordo

[Assinatura]
Ulf F. Schuchardt
Orientador

macf.

QUE OS NOSSOS
ESFORÇOS
DESAFIEM AS
IMPOSSIBILIDADES,
LEMBRAI-VOS DE
QUE AS GRANDES
PROEZAS DA
HISTÓRIA FORAM
CONQUISTAS DO
QUE PARECIA
IMPOSSÍVEL.

C. CHAPLIN

"Este trabalho é inteiramente dedicado ao
PRICK , pela amizade e inspiração".

AGRADECIMENTOS

- À Direção do Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades concedidas na realização deste trabalho.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de Mestrado concedida.
- À Financiadora de estudos e projetos (FINEP), pelos auxílios concedidos através do Instituto de Química.
- Ao amigo Andrézica, pela cooperação e sugestões.
- Ao amigo Prof.Dr. Pedro Faria dos Santos Filho, pela leitura deste trabalho.
- Ao Dr. Otto Rohr, Diretor das Indústrias Miracema, pelas informações e utilização de aparelhos.
- Ao Prof.Dr. Joseph Miller, pela valiosa discussão no Exame de Qualificação.
- Ao Prof.Dr. Marco-Aurélio De Paoli e ao Prof.Dr. José Augusto Rosário Rodrigues, pelas valiosas discussões.
- À Dirce e Lena, pela datilografia
- Em particular, ao Prof.Dr. Ulf Friedrich Schuchardt, pela confiança e amizade durante a realização deste trabalho.

ÍNDICE

| | Páginas |
|---|---------|
| RESUMO..... | viii |
| ABSTRACT..... | x |
| CAPÍTULO I. CONCEITOS FUNDAMENTAIS | |
| 1.1. Introdução..... | 1 |
| 1.2. Refino do óleo vegetal bruto..... | 5 |
| 1.3. Produção Industrial de ésteres..... | 7 |
| 1.4. Aplicações dos ésteres e da glicerina..... | 10 |
| 1.5. Escolha dos óleos vegetais..... | 11 |
| CAPÍTULO II -CONCEITOS GERAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....12 | |
| 2.1. Constituição dos óleos vegetais..... | 12 |
| 2.2. Transesterificação..... | 16 |
| 2.3. Propriedades físicas dos óleos, ésteres alquí licos e Diesel..... | 18 |
| 2.4. Combustão e número de cetanos..... | 19 |
| 2.5. Principais catalisadores utilizados na tran - sesterificação..... | 20 |
| 2.6. Mecanismos e reações paralelas..... | 26 |
| CAPÍTULO III- MÉTODOS E TÉCNICAS | |
| 3.1. Determinação de umidade..... | 30 |
| 3.2. Determinação da água nos álcoois pelo método de Karl Fischer..... | 33 |
| 3.3. Determinação do índice de acidez..... | 35 |
| 3.4. Determinação do índice de iodo(Wijs)..... | 37 |
| 3.5. Determinação do índice de hidroxila..... | 39 |
| 3.6. Determinação da porcentagem de monoglicerídeos pelo método Hartman..... | 43 |
| 3.7. Degomagem do óleo vegetal..... | 45 |

| | |
|---|-----------|
| 3.8. Neutralização do óleo vegetal..... | 46 |
| 3.9. Estequiometria da reação de transesterificação..... | 47 |
| 3.10. Procedimento para transesterificação dos óleos vegetais..... | 47 |
| 3.11. Catalisadores testados..... | 48 |
| CAPÍTULO IV- PARTE EXPERIMENTAL E DISCUSSÃO..... | 49 |
| 4.1. Determinação da quantidade de umidade nos diferentes óleos, pelo método AOCS- Ca-2a-45..... | 49 |
| 4.2. Determinação de água nos álcoois pelo método de Karl Fischer..... | 50 |
| 4.3. Composições dos óleos vegetais..... | 50 |
| 4.4. Espectroscopia na região do infravermelho..... | 55 |
| 4.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear..... | 63 |
| 4.6. Transesterificação dos diferentes óleos vegetais, com metanol, segundo o item 3.10..... | 66 |
| 4.7. Transesterificação dos diferentes óleos vegetais, com metanol, segundo o item 3.11..... | 68 |
| 4.8. Transesterificação com etanol..... | 73 |
| 4.9. Teste da eficiência do novo catalisador..... | 76 |
| 4.10. CONCLUSÃO..... | 81 |
| CAPÍTULO V . ESTUDO DA PREPARAÇÃO RÁPIDA DE ÉSTERES METÁLICOS COM CATALISADORES ORGÂNICOS..... | 83 |
| 5.1. Estudo comparativo da preparação de amostras para análise rápida..... | 83 |
| 5.2. Preparação e análise da amostra..... | 87 |
| 5.3. CONCLUSÃO..... | 91 |

| | |
|-------------------|----|
| PERSPECTIVAS..... | 92 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 94 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Distribuição intermodal dos transportes no mundo.... | 1 |
| Tabela 2 - Brasil- Exportações totais e importação de petróleo bruto..... | 2 |
| Tabela 3 - Conteúdo de ácidos graxos..... | 13 |
| Tabela 4 - % Fosfatídeos | 15 |
| Tabela 5 - % Esteróis..... | 16 |
| Tabela 6 - Propriedades físicas dos óleos, ésteres alquílicos e Diesel..... | 18 |
| Tabela 7 - Grau de metanólise e saponificação para vários cata- lisadores..... | 22 |
| Tabela 8 - Efeito da água na transesterificação usando 100g de óleo de coco e álcool etílico..... | 25 |
| Tabela 9 - Pesagem da amostra (Determinação de umidade)..... | 31 |
| Tabela 10- Pesagem da amostra(Determinação do índice de iodo).. | 39 |
| Tabela 11- Pesagem da amostra (Determinação do índice de Hidro- xila)..... | 40 |
| Tabela 12- Mostra a porcentagem de umidade para diferentes óle- os..... | 49 |
| Tabela 13- Mostra a porcentagem de acidez e índice de iodo para os diferentes óleos..... | 50 |
| Tabela 14- Mostra as porcentagens de ácidos graxos para os dife- rentes óleos..... | 52 |
| Tabela 15- Peso molecular médio..... | 54 |
| Tabela 16- Absorções (Iv) para os óleos vegetais..... | 55 |

| | |
|--|----|
| Tabela 17- Absorções (iv) para ésteres metílicos..... | 56 |
| Tabela 18- Absorções (iv) para ésteres etílicos..... | 56 |
| Tabela 19- Mostra a porcentagem de saponificação, rendimentos de transesterificação e perda do catalisador..... | 66 |
| Tabela 20- Rendimentos em ésteres metílicos com base nos espec_ tros de rmp..... | 69 |
| Tabela 21- Mostra a composição em massa dos produtos da tran - sesterificação com etanol..... | 74 |
| Tabela 22- Mostra a porcentagem do catalisador "M" e os rendi- mentos em ésteres metílicos..... | 76 |
| Tabela 23- Mostra a porcentagem do catalisador "M" e os rendi- mentos em ésteres etílicos..... | 77 |
| Tabela 24- Mostra a porcentagem de acidez e índice de iodo dos óleos usados na análise comparativa..... | 88 |
| Tabela 25- Análise comparativa dos ésteres metílicos, por cro- matografia gasosa..... | 89 |

RESUMO

O transporte em nosso país depende em 70% do sistema rodoviário, utilizando veículos com motores de ciclo Diesel . O óleo Diesel necessário para esta finalidade determina a quantidade de petróleo importado, visto que a gasolina está sendo produzida em excesso e exportada. Portanto a substituição do óleo Diesel por combustíveis alternativos é a meta mais importante para diminuir os gastos com petróleo importado.

Existem três tipos de produtos que podem ser obtidos a partir de biomassas e substituir o óleo Diesel:

- a - etanol, obtido através da fermentação de açúcar da cana ou da hidrólise de amido ou celulose;
- b - óleos obtidos através do processamento termoquímico de biomassas;
- c - extratos de plantas como terpenóides e óleos vegetais.

O etanol somente pode ser queimado em motores Diesel, quando for adicionado um acelerador de ignição. Esses aceleradores causam corrosão no motor, sendo que este problema até agora não foi resolvido. O processamento termoquímico tem a vantagem de aproveitar toda a biomassa, mas encontra-se ainda em fase de estudos de laboratório. Uma opção tecnicamente viável é a substituição do óleo Diesel por óleos vegetais.

A combustão direta destes óleos mostrou-se problemática porque causa cheiro desagradável (acroleína) e depósitos nos motores. Os ésteres metílicos e etílicos, obtidos a partir da transesterificação dos óleos vegetais, podem ser empregados sem maiores adaptações no motor.

No presente trabalho, estudamos novos catalisadores para a transesterificação de óleos vegetais, com a finalidade de melhorar o processo da obtenção destes ésteres metílicos e etílicos. Para os óleos vegetais utilizados nos experimentos, foram determinados as porcentagens de umidade e acidez e o índice de iodo. Testamos e comparamos a atividade catalítica de 30 diferentes ácidos e bases na transesterificação dos óleos vegetais. Os produtos obtidos neste processo foram caracterizados por ressonância magnética de próton, cromatografia gasosa e espectroscopia na região do infravermelho. Foram determinados ainda as porcentagens de saponificação e dos monoglicerídeos e diglicerídeos formados.

Nossas pesquisas revelaram a existência de uma família de catalisadores orgânicos de alta eficiência que podem ser heterogeneizados em polímeros orgânicos, para serem usados em reatores contínuos. Esses novos catalisadores apresentam várias vantagens em relação aos catalisadores convencionais usados na indústria.

Na transesterificação rápida a eficiência dos novos catalisadores foi comparada àquela dos processos Hartman ($\text{NH}_4\text{Cl} / \text{H}_2\text{SO}_4$) e AOCs ce-266 (BF_3), para a preparação de pequenas amostras de ésteres metílicos para análise cromatográfica. Os resultados obtidos com os novos catalisadores foram satisfatórios, apresentando várias vantagens em relação aos dois outros processos.

Diante da possibilidade do uso desses novos catalisadores em processos industriais, foram efetuados 2 depósitos de patente no INPI.

ABSTRACT

Road transportation using vehicles with Diesel engines accounts for 70% of the movement of goods and people in Brazil. The Diesel fuel necessary for this purpose determines the amount of the imported petroleum, since gasoline is produced in excess and exported. Thus, the substitution of Diesel fuel by alternative fuels is the most important step in order to diminish the expenses for imported petroleum.

There are three types of products obtained from biomass which can, in principle, substitute for Diesel fuel:

- a. ethanol, obtained by fermentation of sugar from sugar cane or from hydrolysis of starch or cellulose;
- b. oils, obtained by thermochemical processing of biomass;
- c. plant extracts like terpenoids or vegetable oils.

Ethanol can only be used in Diesel engines if an ignition accelerator is added. These accelerators cause corrosion in the engine, a problem which has not been resolved. Thermochemical processing has the advantage of using the entire biomass, but is still being studied in bench scale. A technically viable option is the substitution of Diesel fuel by vegetable oils.

The direct combustion of these oils is problematic as they produce an unpleasant smell (acrolein) and deposits in the engine. The methyl and ethyl esters obtained by the transesterification of the vegetable oils can be used without significant modifications of the engine.

In the present work we studied new catalysts for the transesterification of vegetable oils, in order to improve the process of obtaining these methyl and ethyl esters. For the ve-

getable oils utilized in these experiments the percentage of humidity and acidity, as well as the iodine index, were determined. We tested and compared the catalytic activity of 30 different acids and bases for the transesterification of vegetable oils, the products obtained in this process were characterized by proton magnetic resonance, gas chromatography and infrared spectroscopy. The percentages of saponification and of the monoglycerides and diglycerides formed were determined.

Our studies showed the existence of a family of organic catalysts, which show high efficiency and can be heterogenized in organic polymers, in order to be used in a continuous reactor. The new catalysts present several advantages over the conventional catalysts presently used in industry.

The efficiencies of the new catalysts were compared with those of the Hartman ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{SO}_4$) and AOCs ce-266 (BF_3) processes for the rapid transesterification in order to obtain small samples of methylesters for chromatographic analysis. The results obtained with the new catalysts were satisfactory, showing several advantages over the two other processes.

Two patent requests were deposited at the INPI in order to secure our rights for the use of these new catalysts in industrial processes.

CAPÍTULO I

CONCEITOS FUNDAMENTAIS

1.1 INTRODUÇÃO

A partir de 1973 o preço do petróleo começou a subir vertiginosamente, criando dificuldades econômicas crescentes para os países importadores, principalmente para o nosso país que possui uma infra-estrutura de transportes baseada em rodovias (Tabela 1).

TABELA 1 - DISTRIBUIÇÃO INTERMODAL DOS TRANSPORTES NO MUNDO (1)
DADOS RELATIVOS DO STATUS EM 1976
OS VALORES MOSTRADOS SÃO PERCENTUAIS DO TOTAL DE
TRANSPORTES.

| MODAIS DE TRANSPORTES | PAÍSES DESENVOLVIDOS | PAÍSES COMUNISTAS | TERCEIRO MUNDO | MUNDO INTEIRO | BRASIL SOZINHO |
|--------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| Rodovia | 30.0 | 7.0 | 42.3 | 22.4 | 70.3 |
| Ferrovias | 40.0 | 73.0 | 38.5 | 53.0 | 19.3 |
| Hidrovia | 14.0 | 11.0 | 10.9 | 12.4 | 9.4 |
| Dutovia | 15.8 | 8.8 | 8.1 | 12.0 | 0.8 |
| Aerovia | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |

Fontes: "United Nations Statistical Yearbook", 1976

Geipot, Anuário Estatístico dos Transportes, 1977

Com intuito de equilibrar a balança comercial, tentou-se aumentar o volume de exportação para arcar com a conta do petróleo. A Tabela 2 mostra o que ocorreu no Brasil entre 1972 e 1980, estabelecendo uma relação percentual entre a importação de petróleo

bruto e o montante global das exportações.

TABELA 2 - BRASIL - EXPORTAÇÕES TOTAIS E IMPORTAÇÃO DE
PETRÓLEO BRUTO (1).
(1972 - 1980)

| ANO | (A) | (B) | (A) / (B) |
|---------|---|--------------------------------------|-----------|
| | Imp.de Petróleo Bruto (US\$ milhões) | Exportações Totais (US\$ milhões) | |
| 1972 | 409.2 | 3.991.2 | 0.1025 |
| 1973 | 710.8 | 6.199.2 | 0.1147 |
| 1974 | 2.840.1 | 7.951.0 | 0.3572 |
| 1975 | 2.875.4 | 6.669.9 | 0.3317 |
| 1976 | 3.612.5 | 10.128.3 | 0.3567 |
| 1977 | 3.813.9 | 12.120.2 | 0.3147 |
| 1978 | 4.195.8 | 12.658.9 | 0.3314 |
| 1979 | 6.403.1 | 15.244.4 | 0.4200 |
| 1980(*) | 11.000.0 | 20.000.0 | 0.5500 |

(*) Estimativa

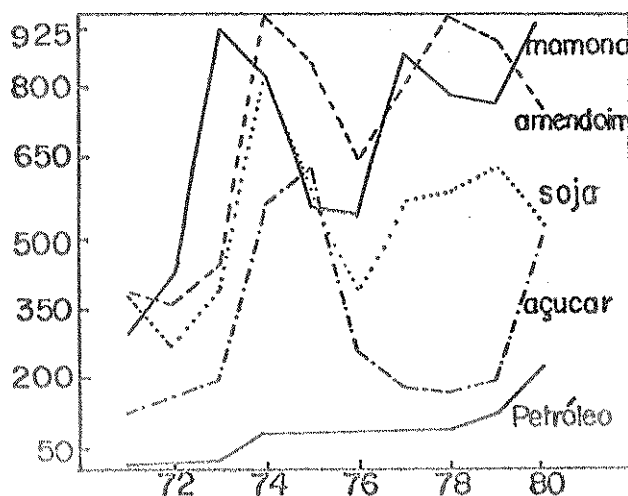
Fontes dos Dados Brutos CACEX

Assim, vemos que em 1972 eram gastos 10% do total de nossas exportações na compra de petróleo. Em 1980 este total representava 55% de nossas divisas (1).

Paralelamente, podemos estudar a evolução dos preços de alguns produtos que o Brasil exporta (Gráfico 1).

Os produtos apresentados no Gráfico 1, podem ser usados como combustíveis na substituição do petróleo importado; p.e., o açúcar, cuja cotação é de US\$465 por tonelada e que poderia ser transformado em álcool. Se quisermos tomar como base uma tonelada de petróleo, basta imaginar a curva referente ao barril colocada mais alta, porque uma tonelada de petróleo vale US\$200,

GRÁFICO 1 - BRASIL - PREÇO MÉDIO DAS EXPORTAÇÕES DE
 ÓLEOS VEGETAIS E AÇÚCAR
 PREÇO MÉDIO DAS IMPORTAÇÕES DE PETRÓLEO
 1971 - 1980 (1)



Fonte: Exportações e Importações CACEX 1970/79

* Estimativa

** Média Jan-Set: Óleos e Açúcar(US\$/T); Petróleo(US\$/barril)

mais ou menos. Diante de tal quadro e da possibilidade de haver um colapso total da importação de petróleo devido a conflitos internacionais, iniciou-se estudos no sentido de substituir o petróleo por fontes alternativas de energia, tais como o etanol, carvão, xisto, potencial hídrica, energia solar, óleos vegetais, hidrogênio, gasogênio e metanol(1). O governo, inicialmente, optou pelo uso do etanol (PROÁLCOOL) na tentativa de reduzir as importações de petróleo. Porém, a comercialização do álcool combinada à uma política de elevação sistemática dos preços, resultou na queda do consumo da gasolina, sem que houvesse uma diminuição considerável na demanda de óleo Diesel. Assim, o país teve que manter o volume de importações, pois o refino do petróleo produz uma certa proporção de derivados, entre eles, o óleo

Diesel (2).

Iniciou-se pesquisas na tentativa de usar etanol aditivado nos motores Diesel, mas estudos realizados nos anos de 1976, 1977 e 1978, e praticamente concluídos sob a direção do Professor Urbano Stumpf do Centro Técnico Aero-Espacial(CTA), levaram à conclusão, já esperada do ponto de vista teórico, de que motores de ciclo diesel, acionados à álcool, apresentam uma elevação de consumo de 60 a 70% em volume, além de haver a necessidade da utilização de um aditivo (como p.e. dinitrato de dietile no glicol) para aumentar o índice de cetano do combustível(1).

Dentre as possíveis fontes alternativas que pudessem substituir o Diesel, sem implicar em mudanças drásticas no motor, os óleos vegetais apresentam-se como candidatos naturais, já que a primeira menção à respeito do emprego de óleos vegetais em motor Diesel foi feita pelo próprio Rudolf Diesel, antes de 1900 (1).

Por volta de 1979-1980, intensificaram-se as discussões nos nossos meios governamentais, e teve início a implantação do PROÓLEO, que objetivava substituir 16,2% do óleo Diesel por óleos vegetais até 1985. Para isto, o Brasil precisará produzir 3.458 milhões de litros de óleos vegetais por dia (1).

Neste contexto, empresas privadas, centros tecnológicos e pesquisadores independentes iniciaram pesquisas no sentido de desenvolver uma tecnologia apropriada para a utilização dos óleos vegetais como combustível substituto do Diesel. Surgiram basicamente 4 linhas de pesquisas, a primeira idéia foi a de usar o óleo vegetal diretamente no motor, com algumas adaptações. Os problemas apresentados foram a alta viscosidade dos óleos vegetais, queima incompleta e formação de depósitos no mo

tor, bem como um cheiro desagradável devido a formação de acroleína que é nociva à saúde. A mistura do óleo vegetal com Diesel surgiu logo depois, também exigindo adaptações no motor. Porém, neste segundo caso, foram novamente verificados os mesmos inconvenientes, embora em menor intensidade(3). A terceira idéia pesquisada p.e. no Instituto Militar de Engenharia do Rio de Janeiro, com o apoio da Petrobrás, e no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, refere-se ao craqueamento térmico-catalítico do óleo vegetal produzindo hidrocarbonetos semelhantes ao Diesel, que podem ser usados diretamente no motor sem qualquer adaptação. Este processo apresenta algumas vantagens em relação aos anteriores mas é caro, e garantiria no máximo 70% de rendimento(4). Uma quarta linha de pesquisa defendida por vários fabricantes de motores (Volkswagen, Mercedes-Benz, M.W.M.), mostrou-se de imediato mais viável à implantação do PROÓLEO. Esta, implica na transformação dos óleos vegetais em ésteres e glicerina, com o uso de catalisadores e álcoois. Os ésteres obtidos podem ser diretamente utilizados no motor sem qualquer adaptação. Os motores testados com ésteres mostraram alto rendimento, apresentando como pequenos inconvenientes, uma certa diluição do óleo do carter pela contaminação do combustível. Há uma maior corrosão quando o éster contém resíduos de catalisadores (1,5).

1.2 REFINO DO ÓLEO VEGETAL BRUTO

Para ser comercializado sob a forma de óleo comestível-

vel encontrado nos armazéns e supermercados, os óleos vegetais passam por vários processos químicos e físicos (6).

1.2.1 - Degomagem

Consiste na separação das gomas, ou seja, dos fosfatídeos, lavando-se o óleo com água quente sob agitação, com posterior centrifugação para promover a separação das fases (7).

1.2.2 - Neutralização

Os óleos brutos possuem ácidos graxos livres que podem ser retirados por destilação em temperaturas elevadas sob vácuo, por neutralização com hidróxido de sódio ou, esterificados à glicerina com o uso de catalisadores (8).

1.2.3 - Branqueamento

Para efeito de aceitação comercial, os óleos vegetais devem apresentar-se claros. A clarificação pode ser conseguida de várias maneiras (9):

- a) por neutralização adequada;
- b) por tratamento com terra clarificante;
- c) por elevação de temperatura.

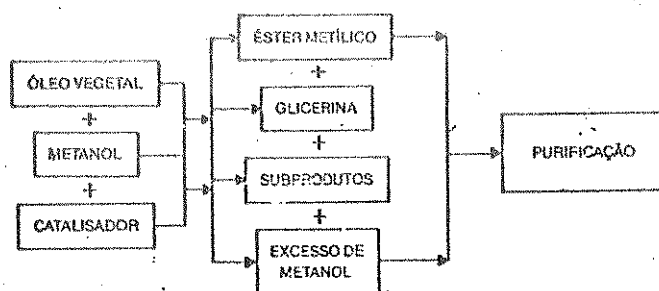
1.2.4 Desodorização

Eliminação de corantes (terpenóides) por evaporação, aumentando-se a temperatura para 240-260 °C sob vácuo (10).

1.3 PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE ÉSTERES

Atualmente a transesterificação de óleos vegetais, a nível industrial, é feita em reatores de batelada (descontínuos), utilizando catalisadores homogêneos, geralmente hidróxidos de metais alcalinos, que são perdidos após a reação. Os óleos vegetais (refinados) são transformados em ésteres alquílicos e glicerina através de uma reação com álcool, p.e. metanol (Esquema 1).

ESQUEMA 1

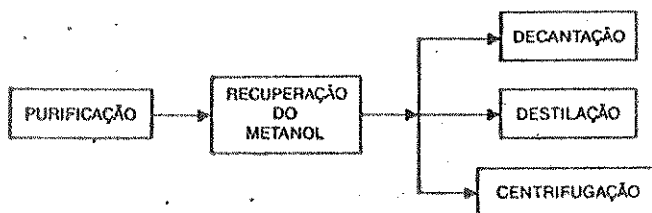


Esta reação, chamada transesterificação, além da presença de catalisador, necessita de metanol em excesso e agitação. A temperatura de reação varia em torno de 70°C, sendo o aquecimento feito sob refluxo, por cerca de 90 minutos.

Desta reação obtêm-se éster metílico, glicerina e subprodutos, os quais variam em função do catalisador e do óleo utilizados. Como segunda etapa do processo, faz-se a purificação, precedida sempre da recuperação do excesso de metanol (11).

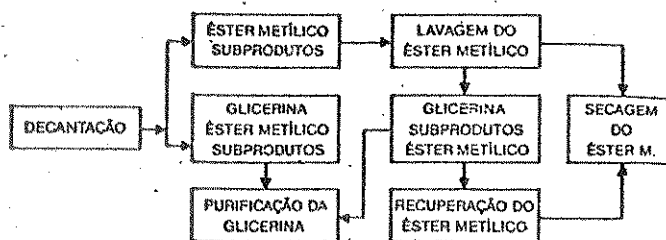
A purificação pode ser efetuada por três processos, como mostrado no Esquema 2.

ESQUEMA 2



Normalmente, devido à diferença de densidade, a glicerina e os subprodutos decantam ao parar a agitação, podendo ser retirados pela parte inferior do reator. No entanto, nem todo o catalisador, glicerina e subprodutos são retirados da fração de éster metílico, sendo necessária uma purificação posterior, de acordo com o Esquema 3.

ESQUEMA 3

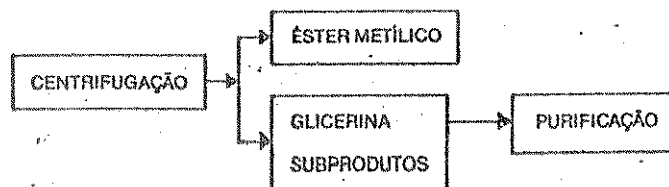


A eliminação de traços de glicerina, catalisador e subprodutos é feita por lavagem com água, já que o éster metílico é imissível, enquanto que os demais são totalmente solúveis em água. Esta lavagem introduz umidade no éster, que deve ser eliminada por aquecimento a vácuo, ou mesmo, à pressão atmosférica.

A separação do éster metílico por centrifugação dos subprodutos é mais viável e interessante do ponto de vista ener-

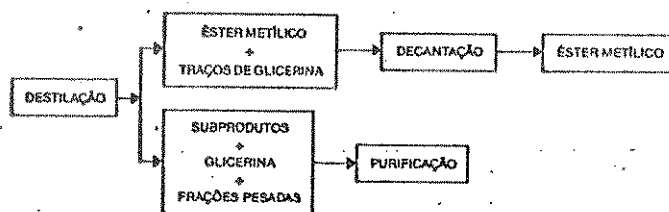
gético, pois em uma única operação obtêm-se os ésteres metílicos puros (1), como pode ser visto no Esquema 4.

ESQUEMA 4



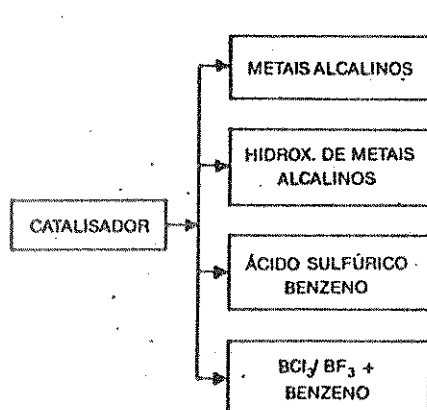
Como terceira opção é possível separar os ésteres metílicos por destilação a vácuo, como pode ser visto no Esquema 5. Na destilação, observa-se um pequeno arraste de glicerina, a qual pode ser eliminada por simples decantação (1).

ESQUEMA 5



Os catalisadores mais usados são mostrados no Esquema 6 (1).

ESQUEMA 6



Estes catalisadores são homogêneos formando sabão na presença de umidade. Os hidróxidos de metais alcalinos são os mais usados industrialmente, funcionam satisfatoriamente apenas com óleos refinados (degomados, neutralizados).

1.4 APLICAÇÕES DOS ÉSTERES E DA GLICERINA

Os ésteres alquílicos além de combustíveis, podem ser usados como solventes, plastificantes, essências, lubrificantes, produtos medicinais e inseticidas. Certos ésteres, quando polimerizados, ainda podem ser usados como resinas, plásticos, sabão em pó biodegradável, cosméticos, flutuadores de minérios, emulgadores e fibras têxteis (12-13). Já a glicerina pode ser usada em resinas alquílicas, celofane, drogas, cosméticos, espumas de uretanos, adesivos, cimento, cerâmica, esmalte, produtos elásticos, lubrificantes, produtos fotográficos, têxteis, clivagem enzimática

(na produção de álcoois), podendo ainda ser adicionado ao álcool, como carburante, ou substituir o benzol para produzir etanol anidro. Existem aproximadamente 1500 produtos que podem ser produzidos a partir de glicerina. Com a implantação do PROÓLEO a produção de produtos químicos a partir de glicerina, deve ser uma das metas prioritárias(14-15).

1.5 ESCOLHA DOS ÓLEOS VEGETAIS

Com sua extensão territorial e variedade climática, o Brasil apresenta um enorme potencial para a produção de diferentes espécies oleaginosas. Assim, a escolha deve ser fundada basicamente no potencial de produção por hectare/ano, bem como nas facilidades técnicas. Neste contexto, atenção especial merece o dendezeiro, pela sua alta produtividade por área cultivada (atinge até 6.000 litros ha/ano), com amplas possibilidades de cultivo em larga escala, principalmente na Amazônia, é de cultura perene, levando cerca de 7 anos para iniciar sua produção. Também, deve-se levar em conta o óleo de soja, que apresenta um potencial de 500 litros ha/ano em duas colheitas e oferece as vantagens de mecanização e exportação do farelo; o amendoim, que chega a produzir 1000 litros ha/ano; o babaçu, 2000 litros ha/ano; a colza, 1.180 litros ha/ano; o girassol, 650 litros ha/ano e, ainda, outros óleos como o de milho, arroz, pinhão, abacate e espécies selvagens (Joanésia, 5.800 litros ha/ano) (1).

CAPÍTULO II

CONCEITOS GERAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONSTITUIÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais brutos são basicamente constituídos de:

- a - Triglicerídeos contendo 2 ou 3 diferentes ácidos esterificados ao glicerol, como mostrado na Figura 1.

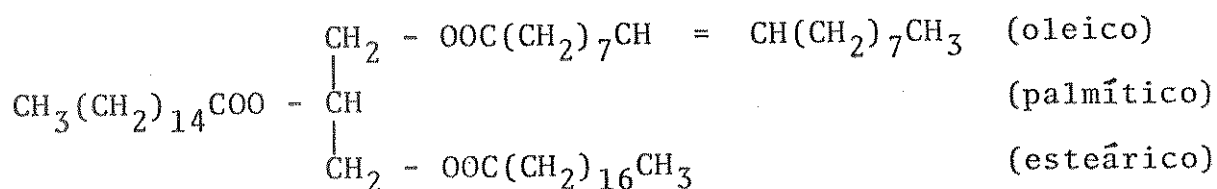


FIGURA 1

Os óleos vegetais contêm uma mistura complexa de tais glicerídeos, compostos de diferentes ácidos graxos, de maior ou menor cadeia (16), como mostra a Tabela 3.

Análises têm mostrado que na composição de um determinado óleo vegetal, estão presentes de 5 até 6 tipos de ácidos graxos, em teores consideráveis (1).

TABELA 3 - CONTEÚDO DE ÁCIDOS GRAXOS (1)

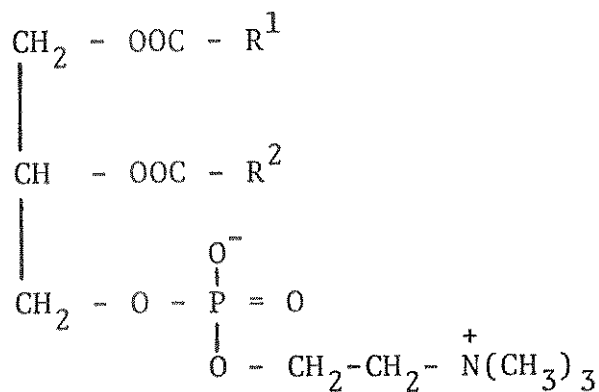
| ÓLEO VEGETAL | Palmítico | Estearico | Oleico | Linoleico | Linolênico | Docosenóico | Caprílico Cáprico Laurico Mirístico |
|----------------------|-----------|-----------|--------|-----------|------------|-------------|--|
| Soja | 11,5 | 4,0 | 24,5 | 53,0 | 7,0 | - | - |
| Amendoim | 11,5 | 3,0 | 53,0 | 26,0 | - | - | - |
| Colza | 3,0 | 1,5 | 32,0 | 19,0 | 10,0 | 23,5 | - |
| Girassol | 7,0 | 5,0 | 19,5 | 67,5 | 0,5 | - | 0,5(C ₁₄) |
| Dendê | 42,0 | 4,0 | 43,0 | 9,5 | - | - | 1,5(C ₁₄) |
| Babaçu | 7,0 | 3,0 | 14,5 | 1,5 | - | - | 73,0 |
| Nº C | 16 | 18 | 18 | 18 | 18 | 22 | 8,10,12,14 |
| Nº lig. dupla | 0 | 0 | 1 | 2 | 3 | 1 | 0 |
| Ponto de Fusão °C | 63,1 | 69,6 | 13,4 | - 5,0 | - 10,0 | 34,7 | 16,7/31,6 44,2/53,9 |

b - Ácidos graxos livres

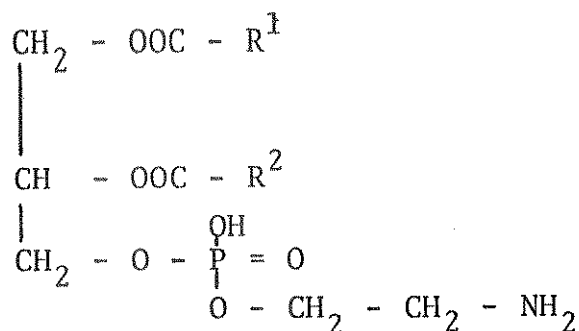
Durante o processo de prensagem dos grãos ou frutos, a enzima lipase libera ácidos graxos livres de quantidades que variam de 2 a 3% para soja e amendoim, chegando até 15% em peso para o dendê (17).

c - Fosfatídeos

Os fosfatídeos geralmente estão associados a muitos óleos vegetais, sendo os mais comuns a lecitina e a cefalina, que podem ser considerados triglicerídeos, no qual um ácido graxo dá lugar a um derivado de ácido fosfórico esterificado com um aminoálcool (18).



lecitina



cefalina

A quantidade de fosfatídeos na soja e amendoim é mostrada na Tabela 4.

TABELA 4

| Óleo | % Fosfatídeos |
|----------|---------------|
| Soja | 1,1 - 3,2 |
| Amendoim | 0,3 - 0,4 |

d - Vitaminas

Os óleos vegetais contêm vitaminas em diminutas quantidades. A vitamina E (tecoperol) ocorre na maioria dos óleos, enquanto a vitamina A (caroteno) é sempre encontrada no dendê produzindo a coloração avermelhada característica do dendê (21).

e - Esteróis

Os óleos, geralmente, contêm colesterol ($C_{27}H_{46}O$), stigmasterol ($C_{29}H_{48}O$) e β -sitosterol ($C_{29}H_{50}O$) (21). A quantidade de esteróis é mostrada na Tabela 5.

TABELA 5

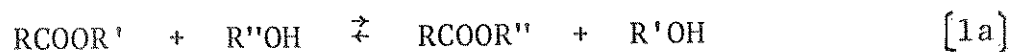
| % de Esteróis | |
|---------------|-------------|
| Dendê | 0,03 |
| Amendoim | 0,19 - 0,25 |
| Soja | 0,15 - 0,38 |

Os óleos brutos, quando industrializados para tornarem-se comestíveis, passam por processos de degomagem (retirada dos fosfatídeos), neutralização dos ácidos graxos livres, clarificação e desodorização. Após estes tratamentos podemos dizer que os óleos vegetais são, essencialmente, uma mistura de vários triglicerídeos com menos de 0,1% de ácidos graxos livres.

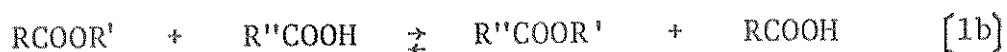
2.2 TRANSESTERIFICAÇÃO

O termo transesterificação tem causado alguma confusão na literatura. Alguns autores usam a terminologia, "reação de transesterificação", para descrever alcóolise [1a], acidólise [1b] e esterificação [1c]. Outros, usam o termo "reações de interesterificação" em similaridade ao termo alemão "Umesterung" (22). As vezes, o termo "transesterificação" é sinônimo de "interesterificação" ou "ester-interchange" para descrever a troca do grupo acil e alquil entre dois ésteres (23).

Alcoólise



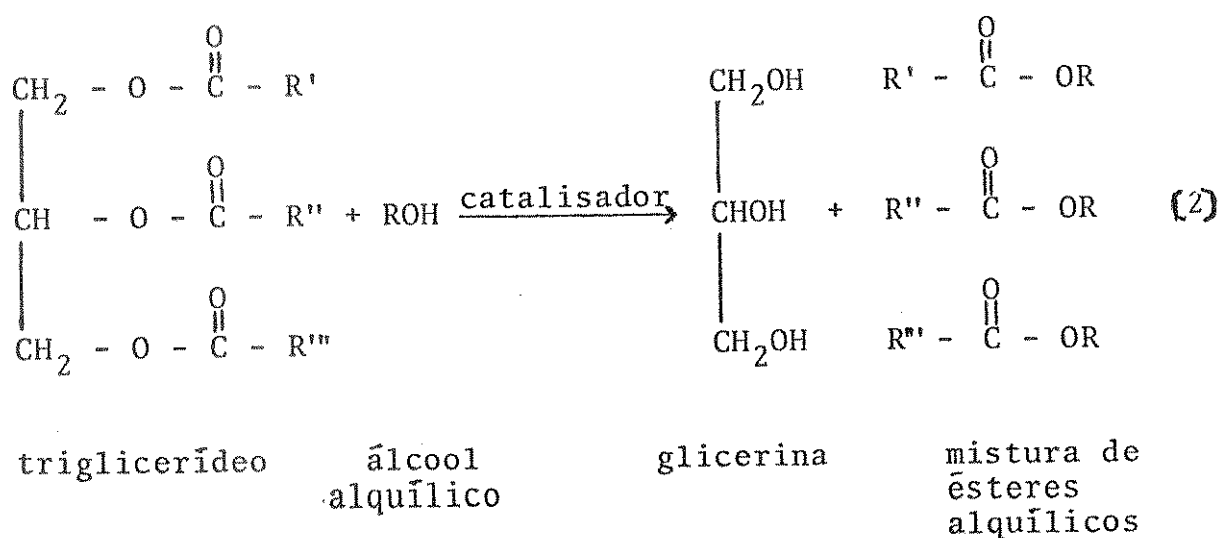
Acidólise



Interesterificação



Vários autores preferem o termo, alcólise ou "transesterificação" (24-28). No presente trabalho, transesterificação refere-se à reação entre álcoois e triglicerídeos produzindo ésteres alquílicos e glicerina, como mostra a Reação [2].



Os catalisadores mais efetivos para esta reação são os hidróxidos de metais alcalinos, ácidos protônicos, ácido de

Lewis (fortes) e metóxidos (29).

Geralmente utiliza-se o catalisador na proporção de 1% em peso e álcool em excesso (29). A separação das fases ocorre por decantação, sendo a fase superior formada por ésteres alquílicos, monoglicerídeos, resíduos de sabão e certa porcentagem de álcool não consumido durante a reação. A fase inferior é formada por glicerina, sabão e álcool. A separação por decantação depende do catalisador utilizado, sendo que em alguns casos a decantação total leva horas, dias, ou mesmo chegando a ser impossível.

2.3 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS ÓLEOS, ÉSTERES ALQUÍLICOS E DIESEL

As propriedades físicas dos óleos, ésteres alquílicos e Diesel são apresentadas na Tabela 6

TABELA 6

| Ensaio | Óleo de Soja | Óleo de Amendoim | Éster Metílico do Óleo de Soja* | Éster Metílico do Óleo de Amendoim | Diesel |
|---|--------------|------------------|---------------------------------|------------------------------------|-----------|
| Densidade D_4^{20} | 0,923 | 0,921 | 0,885 | 0,883 | 0,832 |
| Viscosidade cinemática A $37,8^\circ\text{C}$ cSt | 36,8 | 41,2 | 4,4 | 4,9 | 1,6 - 6,0 |
| Ponto de Fulgor $^\circ\text{C}$ | 219 | 237 | 157 | 149 | 48 |
| Ponto de Névoa $^\circ\text{C}$ | 13 | 19 | 1 | 17 | 3 |
| Cinza % P | 0,01 | - | - | - | 0,02 |
| Resíduo de carbono % P | 0,42 | 0,58 | 0,09 | 0,06 | 0,25 |
| Número de cetano | 38 | 41 | 45 | 54 | 42 - 43 |

*Resanol 98-027

nº de cetano - determinado pelo Laboratório da Petrobrás
demais dados - determinados pelo Laboratório Químico da VWB

De acordo com a Tabela 6, a transesterificação dos óleos vegetais resulta em:

- uma redução da densidade em relação ao respectivo óleo vegetal;
- uma significativa redução na viscosidade, enquadrando-se dentro da especificação do óleo Diesel;
- uma diminuição do ponto de fulgor;
- um decréscimo do ponto de névoa;
- uma redução do resíduo de carbono, resultando em um valor menor que o do óleo Diesel;
- produtos com menor peso molecular;
- um notável aumento do número de cetanos, que é maior ou igual ao do óleo Diesel.

O fator viscosidade influi profundamente no processo de combustão. Os óleos vegetais apresentam uma viscosidade até 25 vezes maior do que o óleo Diesel, o que dificulta a vaporização do combustível. Os óleos vegetais apresentam baixo índice de cetano, ou seja, poder de ignição da ordem de 35 a 40, enquanto os ésteres metílicos e etílicos na faixa de 45 a 50 cetanos (1).

2.4 COMBUSTÃO E NÚMERO DE CETANOS

Os princípios envolvidos na combustão em motores Diesel, são similares àqueles envolvidos na combustão em motores

de ciclo Otto (gasolina). Para o motor ciclo Otto, combustíveis com alto número de octano são desejados, pois isto implicaria numa combustão não espontânea. Para motores Diesel, são preferidos combustíveis que tenham combustão espontânea e imediata à injeção combustível-ar, e assim dando um bom controle no processo de combustão. Os combustíveis para motores Diesel são avaliados pelo número de cetanos. Os testes de ignição e qualidade dos combustíveis, designados pelo método (D613-48T), que usam cetano e 1-metilnaftaleno como combustíveis de referência primária, utilizam procedimentos similares àqueles empregados na determinação do número de octanos.

O número de cetanos é calculado da relação entre a razão de compressão e o tempo de ignição sob condições bem especificadas, enquanto o eixo gira 13 graus. Assim, características como densidade, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, ponto de névoa, porcentagem de cinzas porcentagem de resíduos de carbono são importantes no processo de combustão (30).

2.5 PRINCIPAIS CATALISADORES UTILIZADOS NA TRANSESTERIFICAÇÃO

Diversas patentes e trabalhos publicados mostram que a transesterificação dos óleos vegetais é catalisada por ácidos e bases fortes, sendo cineticamente favorecida a reação catalisada por bases (31).

A temperatura de reação não deve exceder a do ponto de ebulição dos álcoois que é, geralmente, baixa. A quantidade de álcool recomendada varia em torno de 1,6 equivalentes do teó

rico requerido na reação, embora o álcool possa ser reduzido para 1,2 equivalentes. Quando ultrapassamos 1,75 equivalentes de álcool podemos ter problemas na separação da glicerina (32).

Vários catalisadores foram investigados por Hartman e col. (33), na preparação de ésteres metílicos, utilizando óleo de côco refinado, sebo de boi e óleo de linhaça (Tabela 7). Os cálculos de rendimentos foram baseados na porcentagem de glicerina livre e porcentagem de saponificação. O sabão foi convertido em ácidos graxos livres pela adição de ácido acético e titulado com hidróxido de sódio. Metóxido de sódio deu reação quase completa, mas é sabido que o mesmo provoca migração da ligação dupla e outras reações secundárias. Hidróxido de sódio é bastante eficiente; óxidos de alumínio e magnésio são ineficientes; óxidos de cálcio, estrôncio e bário são de eficiências moderadas. Carbonato de potássio apresentou bons resultados quando usado na proporção de 10% em relação à massa de óleo. Carbonato de sódio e bases orgânicas fracas tais como trietanolamina possuem um pequeno efeito na transesterificação. A ação de bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) como inibidor de saponificação é demorada e pequena (33).

Segundo a Tabela 7 a porcentagem de saponificação varia de um máximo de 3.56 para óxido de estrôncio a um mínimo de 1.44 para K_2CO_3 . Estes resultados devem ter sofrido um certo desvio, provavelmente, devido ao uso de ácido acético na conversão do sabão em ácido livre, pois a lavagem com água não elimina por completo o ácido acético, em excesso na fase etérea. Pore (34) obteve, com duas horas de reação, um alto rendimento em ésteres metílicos na transesterificação do óleo de dendê com á-

TABELA 7 - GRAU DE METANOLISE E SAPONIFICAÇÃO PARA VÁRIOS CATALISADORES (33)

| Catalisador | % em massa | Condições | | Sebo de Boi | | Óleo de Côco | | Óleo de Linhaça | |
|--------------------------------|------------|-------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | tempo horas | temperatura °C | glicerol livre % | saponifi cação % | glicerol livre % | saponifi cação % | glicerol livre % | saponifi cação % |
| NaOCH ₃ | 0.5 | 2 | 60 | 99.39 | 0.55 | 99.41 | 0.63 | 99.24 | 1.63 |
| K ₂ CO ₃ | 10.0 | 2 | refluxo | 99.35 | 0.50 | 98.92 | 0.96 | 99.32 | 1.44 |
| NaOH | 0.5 | 4 | 60 | 97.84 | 1.11 | 98.02 | 0.92 | 98.11 | 1.23 |
| CaO | 1.5 | 8 | refluxo | 97.25 | 2.85 | 96.50 | 2.28 | 96.87 | 2.33 |
| BaO | 1.5 | 8 | refluxo | 82.94 | 3.12 | 89.26 | 2.98 | 89.93 | 3.67 |
| SiO | 1.5 | 8 | refluxo | 70.30 | 3.42 | 78.41 | 3.17 | 75.54 | 3.56 |

cido p-tolueno sulfônico, utilizando quantidades estequiométricas.

Schlenk e Gellerman (35), obtiveram excelentes resultados com 10% de diazometano (CH_2N_2) em metanol anidro, com apenas 2 minutos de reação, mas o reagente é tóxico e explosivo. Müller (36), observou que há também adição de diazometano em ligações duplas dos ácidos graxos formando pirazolininas.

Os ácidos protônicos atuam como catalisadores eficientes quando gerados no próprio meio reacional anidro; assim, a água não interfere no mecanismo de reação, na formação de produtos indesejáveis. Uma maior eficiência dos ácidos protônicos pode ser evidenciada na transformação de sabões em ésteres (37,38).

Metcalfe e Schmitz (39) mostraram que a conversão de glicerídeos em seus ésteres alquílicos foi completa em 2 minutos, utilizando metanol anidro com 20% de BF_3 . O uso de trifluoreto de boro em grande escala tem sido desvantajoso devido ao alto custo. O uso de resinas de troca iônica catiônicas são relatados por vários autores. Schlenk e Holman (40), utilizaram 20g de resina amberlite IRA-400-OH, com metanol e etanol, variando os solventes para aumentar a solubilidade do óleo.

O sistema heterogêneo com grupos OH ativos mostrou ter uma velocidade de reação bastante lenta. Sutton e Moore (41) investigaram o uso da resina catiônica DOWEX-50, 200-400 mesh ativada com ácido clorídrico. Sussman (42), também investigou o uso de resinas catiônicas e concluiu que as mesmas são relativamente ineficientes. Uma das vantagens do uso de resinas catiônicas e aniônicas é a diminuição da corrosão.

A preparação de ésteres etílicos de óleos refinados não apresenta dificuldades. Normalmente, utiliza-se aproximada-

mente 1,6 equivalentes de etanol absoluto e 1% de catalisador (KOH ou NaOH). A presença de água dificulta a preparação dos ésteres devido à formação de emulsão (sabão, monoglicerídeos, diglicerídeos e glicerina). A mistura deve ser acidificada para destruir a emulsão e decantar a glicerina (43). A formação de emulsão pode ser evitada usando um grande excesso de etanol mas, nestes casos, a glicerina permanece na mesma fase e a acidificação da mistura é necessária para promover a separação das fases (44).

Wright e col. (43), estudaram a influência da água na reação de óleo de côco anidro e etanol, como mostra a Tabela 8.

Notamos que o rendimento da reação decresce a medida que aumenta a quantidade de água no meio reacional.

Feuge e Audrey (44) mostraram que existe uma temperatura ótima de operação; por exemplo, 50°C para amendoim. Esta conclusão leva em conta a solubilidade do etanol no óleo de amendoim, pois a formação de um sistema homogêneo é de primária importância. Mesmo com um tempo de reação de 160 minutos a 50°C a transesterificação de óleo de amendoim com etanol não foi completa, apresentando apreciável porcentagem de mono- e diglicerídeos. Com tempo de reação inferior a 80 minutos, houve um decréscimo no rendimento da transesterificação. A análise mostrou a existência de uma maior quantidade de monoglicerídeos, diglicerídeos e até mesmo triglicerídeos, sendo que a quantidade de sabão não sofreu grande variação.

TABELA 8 - EFEITO DA ÁGUA NA TRANSESTERIFICAÇÃO USANDO 100 g DE ÓLEO DE COCO E ÁLCOOL ETÍLICO

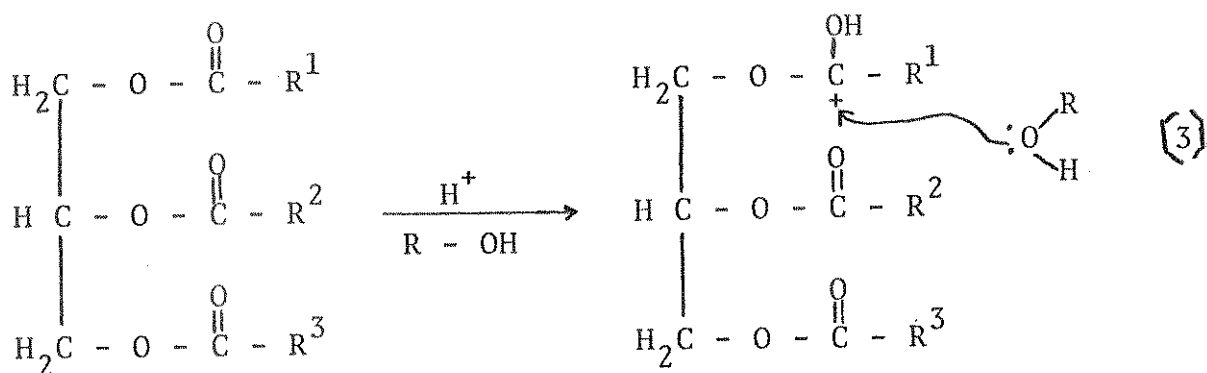
| Água no Óleo (g) | Álcool Etílico (99,5% em peso (g)) | Água no Álcool (g) | Água adicionada (g) | Quantidade total de água (g) | NaOH usado (g) | Porcentagem de água | Rendimento em glicerina |
|------------------|------------------------------------|--------------------|---------------------|------------------------------|----------------|---------------------|-------------------------|
| 0.21 | 30 | 0.15 | 0.0 | 0.36 | 0.5 | 0.28 | 55.4 |
| 0.21 | 30 | 0.15 | 0.15 | 0.51 | 0.5 | 0.39 | 40.3 |
| 0.21 | 30 | 0.15 | 0.3 | 0.66 | 0.5 | 0.50 | 33.9 |
| 0.21 | 30 | 0.15 | 0.6 | 0.96 | 0.5 | 0.73 | 17.6 |
| 0.0 | 30 | 0.15 | 0.0 | 0.15 | 1.0 | 0.11 | 88.2 |
| 0.21 | 30 | 0.15 | 0.0 | 0.36 | 1.0 | 0.27 | 91.9 |
| 0.21 | 30 | 0.15 | 0.3 | 0.66 | 1.0 | 0.5 | 54.1 |
| 0.0 | 40 | 0.2 | 0.0 | 0.2 | 1.0 | 0.14 | 94.0 |
| 0.21 | 40 | 0.2 | 0.0 | 0.41 | 1.0 | 0.29 | 91.9 |
| 0.21 | 40 | 0.2 | 0.4 | 0.81 | 1.0 | 0.57 | 83.9 |
| 0.0 | 30 | 0.15 | 0.0 | 0.15 | 2.0 | 0.11 | 95.4 |
| 0.21 | 30 | 0.15 | 0.0 | 0.36 | 2.0 | 0.27 | 92.8 |
| 0.21 | 30 | 0.15 | 0.3 | 0.66 | 2.0 | 0.5 | 73.2 |

2.6 MECANISMOS E REAÇÕES PARALELAS

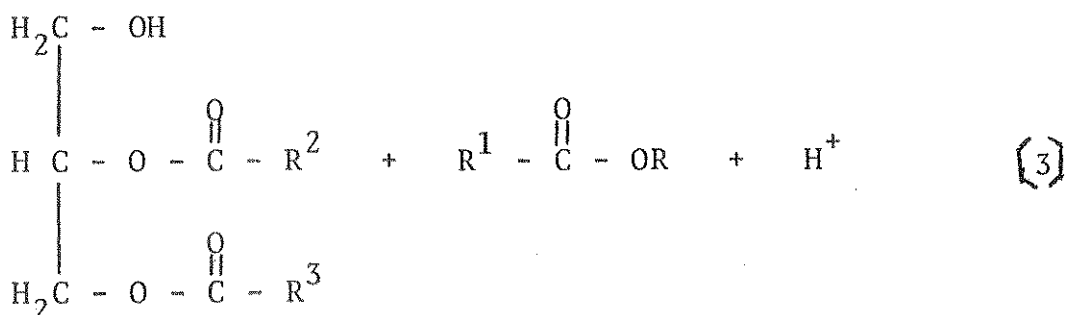
Consideramos de primária importância o entendimento dos mecanismos pelos quais a reação de transesterificação ocorre, além da determinação das reações preferenciais e paralelas. Com o conhecimento de tais fatores, poderíamos controlar as condições de reação e direcionar a reação para obter os produtos desejados.

Na catálise ácida a primeira etapa da reação depende da concentração protônica no meio reacional. Inicialmente o próton ataca a carbonila do ácido graxo esterificado à glicerina, formando um centro deficiente em elétrons, no respectivo carbono. Numa segunda etapa, o oxigênio do álcool, possuindo uma alta capacidade eletrodadora, se liga ao carbono deficiente em elétrons. Assim, podemos imaginar a reação ocorrendo simultaneamente, para os três ácidos graxos ligados à glicerina; portanto, nos primeiros minutos de reação teríamos uma maior concentração de mono e diglicerídeos (45).

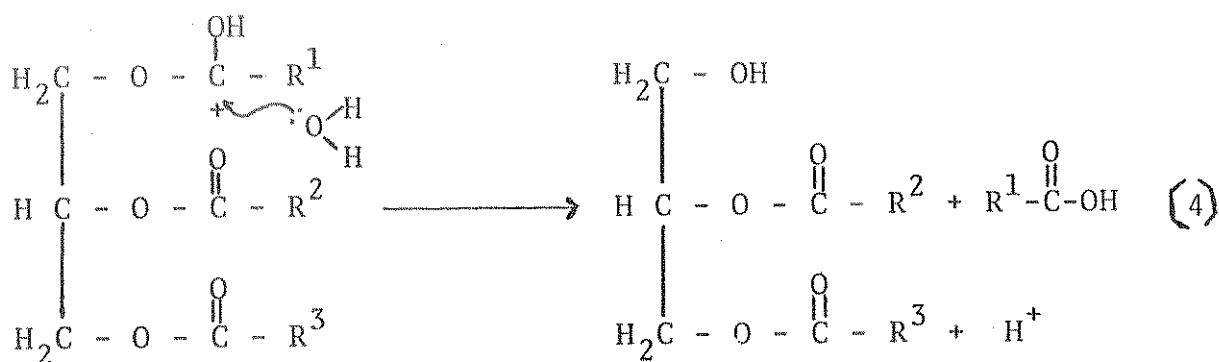
A reação 3 (45), mostra a protonação e o ataque nucleofílico do álcool à carbonila protonada.



Estado Intermediário



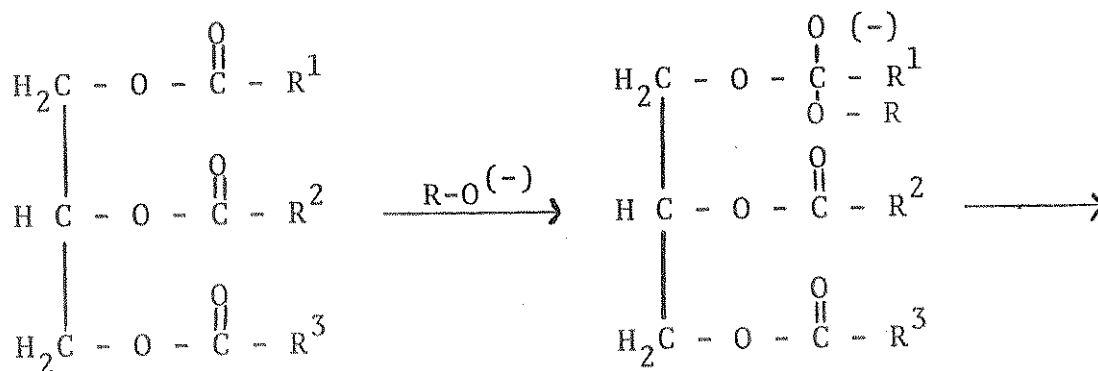
Entretanto, na presença de água, o mecanismo segue um segundo curso. O carbono deficiente em elétrons sofre o ataque da água, pois a capacidade eletrodoadora do oxigênio da água é muito maior que a do oxigênio do álcool. A Reação 4 (45), mostra o mecanismo de liberação dos ácidos graxos.



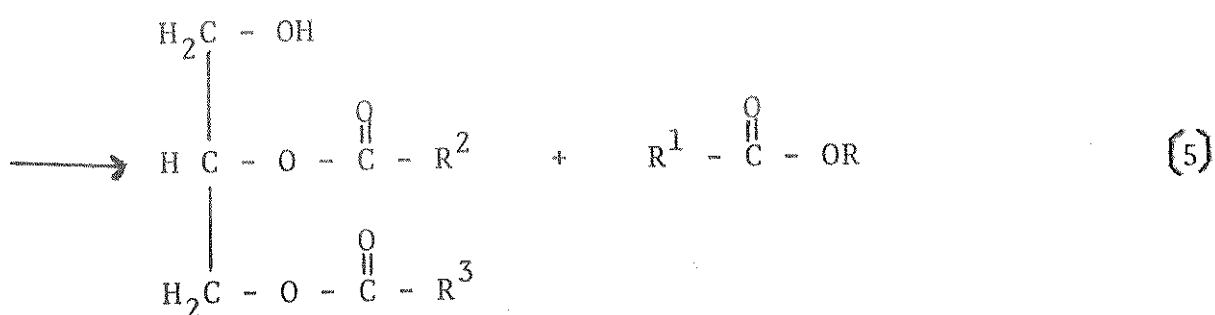
Portanto, ácidos protônicos têm maior capacidade de transesterificação, quando atuam em meio anidro; por outro lado, os ácidos protônicos catalisam a esterificação dos ácidos graxos livres, produzindo ésteres e água. Podemos prever um equilíbrio esterificação - transesterificação, no qual um aumento na concentração de água reduz a quantidade de ésteres formados (46).

A eficiência dos catalisadores básicos (álcalis e outros), depende da formação de metóxidos e etóxidos. Inicialmente, o metóxido ou etóxido ataca diretamente o carbono polarizado da carbonila, formando um estado intermediário e resultando

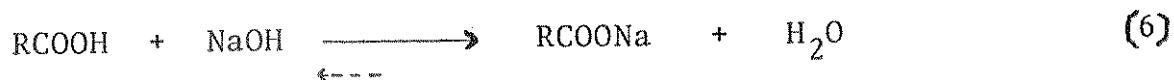
no éster alquílico, conforme a Reação 5 (47).



Estado Intermediário

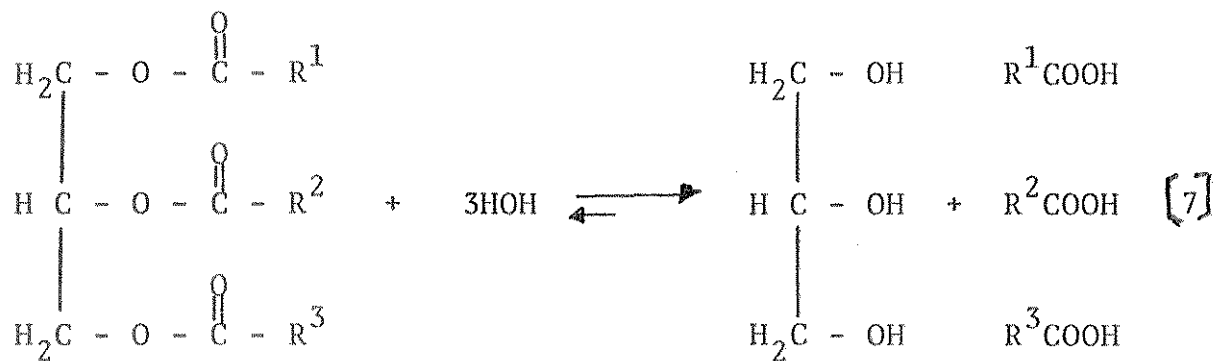


Ácidos graxos livres no meio reacional são imediatamente saponificados, pois esta reação é cineticamente preferida. Assim, os catalisadores que possuem metais na sua composição serão, em parte, gastos nos primeiros minutos de reação (43). A reação de saponificação é mostrada pela Reação 6 (48).



É sabido que a água hidrolisa os triglicerídeos com uma velocidade bastante lenta; assim o armazenamento de óleos vegetais contendo água, sempre leva a um aumento na acidez. A hi-

drólise dos triglicerídeos é mostrada pela Reação 7 (49).



Outras reações paralelas, tais como isomerização, adição às duplas, polimerização térmica dos ésteres insaturados e auto oxidação dos triglicerídeos, são também observadas (50).

CAPÍTULO III

MÉTODOS E TÉCNICAS

3.1. DETERMINAÇÃO DE UMIDADE

Pelo método AOCS-Ca-2a-45, determina-se a umidade por destilação com um solvente imiscível. Este método é aplicável a todos os graxos normais e óleos, inclusive emulsões, mas não é aplicável a amostras contendo substâncias voláteis miscíveis em água, ou amostras que contenham monoglicérides adicionados.

a- Aparelhagem

- i - balão de fundo redondo de 500 e 1000 ml
- ii - Condensador, com a saída inferior contendo um corte de 7mm e angulo de 30° .
- iii - TRAP, construido com vidro pirex contendo graduação de 5ml. Cada 1 ml com subdivisões de 0,1 ml. O erro no volume indicado não deve exceder a 0,05 ml.
- iv - Pipeta de 1 ml com graduação de 0,01 ml.
- V - Superfície de aquecimento, banho de óleo, aquecedor elétrico com meio de controle satisfatório.
- Vi - Arame de cobre com espiral na extremidade para retirar as gotículas de água que aderirem nas paredes.

b - Reagentes

i - Tolueno - isento de água.

c - Preparação da Amostra

i - Agitar muito bem a amostra para uma distribuição uniforme das gotículas de água. Aquecer (sem fundir) com agitação para obter uma melhor homogeneização.

d - Procedimento

Nota 1 - Lavar todo aparelho com solução sulfocrômica para minimizar a aderência de gotículas de água nas paredes de vidro. Lavar com água e secar completamente antes do uso.

i - Tabela 9-Pesagem da Amostra

| UMIDADE ESPERADA | PESO DE AMOSTRA (gramas) | VOLUME DE SOLVENTES ml |
|------------------|-----------------------------|---------------------------|
| Menos que 1% | 200 | 200 |
| De 1 a 5% | 100 | 100 |
| 5 a 10% | 40 | 100 |
| 10 a 20% | 20 | 100 |
| 20 a 50% | 10 | 100 |
| Acima de 50% | 5 | 100 |

- ii - Pesar a quantidade de amostra especificada no frasco de destilação, adicionar igual volume de solvente (nunca menos que 100 ml) e agitar para homogeneizar.
- Conectar o aparelho e encher o frasco receptor graduado com solvente, através do condensador, até transbordar para o balão.
- Colocar uma mecha de algodão na extremidade superior do condensador para impedir a condensação de umidade do ar.
- iii - Aquecer o frasco e regular uma velocidade de destilação de 100 gotas por minuto. Quando grande parte da água tenha sido destilada, aumentar a velocidade para 200 gotas por minuto e continuar até que o volume de água permaneça inalterado por 30 minutos (volume de água no tubo graduado).
- iv - Para o aquecimento, fazer cair dentro do tubo graduado as gotículas de água aderidas nas paredes do condensador com auxílio de arame de cobre. Em seguida lavar com 5 ml de tolueno.
- v - Imergir o receptor num banho de água a 25°C por 15 minutos ou até o tolueno ficar límpido e ler o volume de água.

e - Cálculo (Equação 01)

$$\% \text{ UMIDADE} = \frac{V \times 99,7}{W} \quad (1)$$

onde

V = volume de água lido no tubo graduado

W = peso de amostra

3.2. DETERMINAÇÃO DE ÁGUA NOS ÁLCOOIS PELO MÉTODO DE KARL FISCHER

Para a determinação de pequenas quantidades de água Karl Fischer (51) propôs um reagente preparado pela adição de dióxido de enxofre sobre uma solução de iodo numa mistura de piridina anidra e metanol anidro. A água reage com este reagente num processo de duas etapas, no qual um mol de iodo é consumido para cada mol de água presente, conforme a Reação 8 e 9.



a - Aparelho - KARL-FISCHER -Automatic e 57

b- Reagente de KARL FISCHER

Dissolvem-se 8,47 g de iodo em solução mista de 66,7 ml de metanol absoluto e 26,9 ml de piridina desidratada, adicionando vagarosamente 6,4 g de ácido sulforoso líquido (SO₂), resfriando-se com água corrente.

c- Procedimento

- i - Determinar o fator de calibração
- ii - Adicionar um ligeiro excesso do reagente para que toda a água da amostra reaja.
- iii - Titular o excesso do reagente de KARL FISCHER por titulação de retrocesso com a solução padrão de água em metanol.

d - Cálculos

A porcentagem de água é calculada pela equação (2)

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{V(\text{ml}) \cdot \text{Fator de calibração} \cdot 100}{m(\text{g}) \cdot 1000} \quad (2)$$

3.3. DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ

Pelo método Ashland Ac-1C-73 , o índice de acidez é o número de miligramas de NaOH requerido para neutralizar os ácidos graxos livres contidos em 1g de amostra. Este método é aplicável a ácidos graxos e óleos secativos.

a - Aparelhagem

- i - Balança analítica
- ii - Erlenmeyer de 250ml
- iii - Bureta de 25ml
- iV - Condensador a ar
- V - Agitador Magnético

b - Reagentes

- i - Álcool etílico 95%
- ii - Indicador fenolftaleína 1% em etanol
- iii - Solução aquosa de NaOH 0,1 N, padronizada.

c- Procedimento

- i - Pesar 5g de amostra com precisão de 0,01g num Erlenmeyer de 250 ml.
- ii - Em outro Erlenmeyer , aquecer à ebulição uma quantidade suficiente de álcool etílico neutralizado.

- iii - Adicionar 75 a 100ml do álcool neutralizado contendo 0,5 ml fenolftaleína no Erlenmeyer contendo a amostra.
- iv - Adaptar o condensador a ar e aquecer à ebulição
- v - Titular com solução de NaOH 0,1N o mais rápido possível.
- vi - Quando se aproximar o ponto final, juntar 4 gotas de cada vez, e finalmente 2 gotas até a cor rosa persistir por 30 segundos.

Nota 2

Alguns produtos de cor escura dificultam o ponto de viragem. Neste caso é conveniente repetir a análise para checar o resultado.

d - Cálculos

- i - Índice de Acidez (Equação 3)

$$\frac{V \times N \times 56,1}{W} \quad (3)$$

- ii - % Acidez (em Ácido oleico) (Equação 4)

$$\frac{V \times N \times 28,25}{W} \quad (4)$$

Onde

V = Volume da titulação

N = Normalidade da solução de NaOH

W = Peso da amostra

3.4. DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE IODO (WIJS)

Pelo método A.O.C.S. Cd 1-25, o índice de iodo é uma medida da insaturação dos óleos e graxos; é expressado em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% de iodo absorvido). É aplicável a todos os óleos e graxos que não contenham sistemas conjugados.

a- Aparelhagem

- i - Erlenmeyer de 250 ml
- ii - Pipeta de 25 ml
- iii - Bureta de 50 ml
- iv - Agitador Magnético

b- Reagentes

- i - Clorofórmio
- ii - (solução de wijs), solução iodo/cloro, dissolvido em ácido acético glacial, vendido comercialmente.
- iii - iodeto de potássio 10%
- iv - tiosulfato de sódio 0,1 N
- v - amido solúvel 1%

c- Procedimento

- i - Pesar, em um Erlenmeyer de 250 ml, com tampa, uma certa massa de acordo com a faixa de iodo que virá no fim do processo. (ver Tab. 10).
- ii - Adicionar 25 ml de clorofórmio e 25 ml da solução de WIJS, com pipeta volumétrica.
- iii - Deixar, juntamente com uma prova em branco, 30 minutos em repouso, em lugar escuro; tirar depois deste tempo e adicionar 15 ml de iodeto de potássio 10% e 25 ml de água destilada.
- iv - Titular com tiosulfato de sódio 0,1 N, até a cor amarela praticamente desaparecer
- V . Adicionar 3 ml de solução de amido 1% e titular até o desaparecimento da cor azul característica.

c- Cálculos

O índice de iodo é calculado pela equação 5 .

$$\text{Índice de iodo} = \frac{(B-S) \cdot N \cdot 12,69}{W} \quad (5)$$

Onde:

B = Volume gasto na titulação da prova em branco.

S = Volume gasto na titulação da amostra

W = Peso da amostra

Tabela-10- Pesagem da amostra

| Índice de Iodo | Pesar |
|----------------|-------|
| 0 - 30 | 1g |
| 30 - 50 | 0,6g |
| 50 -100 | 0,3g |
| 100 -150 | 0,2g |
| 150 -200 | 0,1g |

3.5 - DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE HIDROXILA

Pelo método oficial AOCs Cd 13-60, o índice de hidroxila é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio equivalente para hidroxilas contido em um grama de amostra. Este método é aplicável para óleos e seus derivados, tais como mono e diglicerídeos e ácido hidroxiesteárico.

a - Aparelhagem

- i - Erlenmeyer de 250 ml.
- ii - Pipeta Volumétrica de 5 ml
- iii - Bureta de 50 ml
- iv - Condensador de Refluxo
- v - Banho Maria

b - Reagentes

- i - Reagente Piridina-Anidrido Acético. Preparado por uma mistura de 3 volumes de piridina com 1 volume de anidrido acético p.a.
- ii - Álcool Butílico normal p.a.
- iii - Solução etanólica de hidróxido de potássio 0,5N, padronizada.
- iv - Solução 1% de Fenolftaleína em etanol, como indicador.

c - Procedimento

- i - Pesar num erlenmeyer, com precisão de 0,1 miligrama, a quantidade de amostra indicada para acetilação (Tabela 11) .

Tabela 11 - pesagem da amostra

| Índice de hidroxila | peso da amostra |
|---------------------|-----------------|
| 0 - 20 | 10 g |
| 20 - 50 | 5 g |
| 50 - 100 | 3 g |
| 100 - 200 | 2 g |

- ii - Pesar entre 9,0 e 11,0 g de amostra em um outro frasco para determinação da acidez.
- iii - Pipetar 5,0 ml do reagente piridina-anidrido acético para um frasco contendo uma amostra para acetilação (para a-

- mostras contendo índice de hidroxila de 0-20, adicionar um adicional de 5 ml de piridina no frasco). Misturar completamente o conteúdo por agitação vagarosa.
- iv - Pipetar 5,0 ml do reagente piridina-anidrido acético em um frasco vazio para ser usado como reagente branco. (se 10 ml foram usados para a acetilação, usar 10 ml para o branco).
- v - Adicionar 10 ml de piridina (neutralizada por fenolftaleína) para acidificar a amostra. Misturar completamente o conteúdo por agitação vagarosa, e adicionar 1 ml de solução do indicador fenolftaleína e titular até o ponto final da cor rosa com solução alcoólica 0,5 N de KOH.
- vi - Colocar o frasco sobre o banho-maria, aquecendo por uma hora com refluxo. (ver nota 1).
- vii - Adicionar 10 ml de água pelo condensador, continue o aquecimento por mais 10 minutos.
- viii - Retirar o frasco e deixar resfriar até a temperatura ambiente com o condensador ligado.
- ix - Adicionar 25 ml de álcool butílico neutralizado, metade pelo condensador, remover o condensador, e usar o restante do álcool butílico para lavar as paredes do frasco.
- x - Adicionar 1 ml de solução do indicador fenolftaleína. Titular até o ponto final da cor rosa com solução alcoólica 0,5N de KOH.

d - Cálculos

O índice de hidroxila é calculado pela equação 6 .

$$\text{Índice de Hidroxila} = \frac{B + \left(\frac{WA}{C}\right) - S \times N \times 56.1}{W} \quad (6)$$

Onde

- A = mililitros da solução de KOH requerido para a titulação ácida do ítem 5.
- B = mililitros da solução de KOH requerido para a titulação do reagente branco.
- C = peso da amostra usada para determinação da acidez por titulação.
- S = mililitros da solução de KOH requerido para titular a amostra acetilada.
- W = peso da amostra usada para acetilação.

Nota 1

Deve ser usado um banho-maria. Mantas de aquecimento, chapas de aquecimento ou outras fontes de aquecimento podem causar resultados errôneos.

3.6. DETERMINAÇÃO DA PORCENTAGEM DE MONOGLICERÍDEOS PELO MÉTODO HARTMAN (52).

Segundo o método de Hartman, elimina-se por lavagem as substâncias interferentes na determinação. Os monoglicerídeos são oxidados por ácido peródico, e o ácido não consumido no processo de oxidação é determinado iodométricamente por reação com iodeto de potássio. Este método é aplicável aos óleos naturais e graxos.

a- Aparelhos

- i - Balança analítica
- ii - Funil de separação de 250ml
- iii - Erlenmeyer de 250 ml
- iv - Pipeta de 25 ml
- v - Bureta de 25 ml
- vi - Proveta de 100 ml
- vii - Agitador magnético

b- Reagentes

- i - hexano
- ii - Ácido acético Glacial 5% de H₂O V/V
- iii - 2,7 g de ácido periódico dissolvido em 50 ml de água, seguido da adição de 950 ml de ácido acético glacial.
- iv - Solução de iodeto de potássio 15% W/V.
- v - Solução 0,1 N de tiosulfato de sódio padronizado
- vi - Solução de amido 1%

c- Procedimento

- i - pesar de 5 a 10 g de amostra
- ii - adicionar 20 ml de hexano à amostra
- iii - transfira o conteúdo para um funil de separação de 250 ml.
- iv - lave o conteúdo do funil por 3 vezes com porções de 10 ml de ácido acético 5% para remover traços de glicerina livre. O extrato obtido pode ser descartado.
- v - transfira o conteúdo do funil para um Erlenmeyer de 250 ml.
- vi - adicionar 25 ml da solução de ácido periódico, com pipeta. Após uma leve agitação conservar o frasco no escuro por 30 minutos.
- vii - adicionar 20 ml de solução aquosa de iodeto de potássio, seguido pela adição de 50 ml de água destilada.
- viii- titular com solução de tiosulfato de sódio 0,1N, até desaparecer a cor característica do iodo.
- ix - adicione 2 ml de solução 1% amido, e titule até o desaparecimento da cor azul característica.
- x - prepare uma prova em branco usando 60 ml de ácido acético 90%. segundo um procedimento idêntico.

d - Cálculos

A porcentagem de monoglicerídeos é calculada pela equação 7.

$$\% \text{ MONOGLICERÍDEOS} = (B-S) \cdot N \cdot \frac{M/20}{W} \quad (7)$$

Onde

- B e S = mililitros de tiosulfato de sódio usados para titular o branco e amostra respectivamente.
- N = normalidade do tiosulfato de sódio.
- M = peso molecular médio dos monoglicerídeos
- w = peso em gramas da amostra.

3.7. DEGOMAGEM DO ÓLEO VEGETAL (53)

a - Procedimento

- i - Pesar a quantidade de óleo a ser degomada
- ii - Aquecer o óleo a aproximadamente 60 °C .
- iii - Acrescentar 2% em peso de água fervendo.
- iv - Agitar por 5 minutos
- v - Deixar em repouso por 2 h , ou centrifugar a borra formada.
- vi - A degomagem deve ser feita antes da neutralização para se evitar perdas devido à formação de emulsão.

OBS: Os óleos brutos de amendoim e dendê foram degomados por este processo.

3.8. NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL (54)

a- Procedimento

- i - Cálculo da quantidade de hidróxido de sódio a ser adicionado.

$$Ps = Pp \times \% \text{ acidez} / 100 \times 0,14 \times 5,0$$

Onde:

Ps = peso (em g) de hidróxido de sódio

Pp = peso do produto (em g)

Obs: este cálculo é empírico

- ii - Adicionar o hidróxido de sódio vagorosamente, e misturar (ã frio) por 15 min.
- iii - Aquecer a 70°C.
- iv - Adicionar 2% de água fervendo
- v - Deixar por 2 hs, em repouso para decantar a borra formada.
- vi - Separar o óleo da borra e lavar o excesso de soda com água fervendo. Deve-se lavar até a água de lavagem apresentar pH neutro. A acidez final do óleo deverá ser menor que 0,02 %

OBS: Os óleos degomados de amendoim e dendê foram neutralizados por este processo.

3.9. ESTEQUIOMETRIA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Admitindo um peso molecular médio de 273 para os ácidos graxos ligados à glicerina, temos para o triglicerídeo um peso médio de 860. Como cada mol de triglicerídeo consome 3 moles de metanol no processo assim utilizaremos 4,46 g ou 5,6 ml de metanol para 40g de óleo. Utilizaremos praticamente o dobro da quantidade estequiométrica, portanto, será usado 10 ml de metanol ou 13 ml de etanol para cada conversão.

3.10. PROCEDIMENTO PARA TRANSESTERIFICAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS

Na transesterificação dos óleos de soja, amendoim e dendê, foram introduzidos 40g de cada óleo em balões de 250 ml equipados com condensadores de refluxo, em série. O catalisador foi adicionado a 10 ml de metanol comercial e introduzido nos balões. A temperatura foi mantida a 60°C durante uma hora, sob agitação magnética. O conteúdo dos balões foi transferido para funis de separação. As misturas foram acidificadas com ácido clorídrico diluído, para converter o sabão formado, em ácidos graxos livres. Os ésteres foram extraídos com éter de petróleo, lavando a fase etérea com água para eliminar o ácido clorídrico, traços de glicerina e o excesso de metanol. O éter de petróleo foi evaporado em um rotavapor e o produto obtido foi pesado. Os ácidos graxos livres foram titulados com solução de hidróxido de sódio padronizada. Assim determinamos a % acidez, o desgaste do catalisador e

o rendimento da transesterificação em ésteres metílicos. A pureza dos ésteres foi sempre confirmada por ressonância magnética nuclear protônica. Os óleos utilizados nesses experimentos apresentaram acidez abaixo de 0,30, como mostra a tabela 13.

3.11. CATALISADORES TESTADOS

Na transesterificação com metanol foram testados, segundo o procedimento 3.10, catalisadores ácidos e básicos tais como: hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metilato de sódio, carbonato de potássio e misturas carbonato de sódio/hidróxido de sódio e carbonato de potássio/hidróxido de sódio.

Para hidróxido de cálcio, carbonato de sódio (anidro), óxido de cálcio, carbonato de sódio (anidro), óxido de cálcio, óxido de magnésio, cal, isopropóxido de alumínio, dicloreto de estanho, ácido ϕ -tolueno sulfônico, óxido de alumínio, tricloreto de alumínio, metil lítio, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, resinas catiônicas e aniônicas, trifluoreto de boro eterato, trifluoreto de boro, hexametilfosforamida, etanolamina e orto-nitrofenol os rendimentos foram calculados com base nos espectros de rmp, segundo a Equação 9.

Para o novo catalisador utilizado pela primeira vez na transesterificação de óleos vegetais, o qual será chamado 'M' as fases foram separadas por decantação. O excesso de metanol contido na fase superior (éster) foi evaporado e o rendimento da reação foi calculado com base no balanço de material. A pureza dos ésteres obtidos foi sempre confirmada por rmp.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL E DISCUSSÃO

4.1 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE UMIDADE NOS
DIFERENTES ÓLEOS, PELO MÉTODO AOCs-Ca-2a-45.TABELA 12 - MOSTRA A PORCENTAGEM DE UMIDADE PARA
DIFERENTES ÓLEOS.

| Óleo | % Umidade |
|-------------------|-----------|
| Soja refinado | 0,20 |
| Soja degomado | 0,10 |
| Amendoim refinado | 0,20 |
| Amendoim degomado | 0,11 |
| Dendê refinado | 0,18 |
| Dendê bruto | 0,12 |

Normalmente, os óleos vegetais degomados e brutos, a apresentam uma maior umidade em relação aos refinados. Nos nossos experimentos a situação é inversa. Talvez estes óleos, não refinados, tenham passado por processos que eliminaram parte de sua umidade.

4.2 DETERMINAÇÃO DE ÁGUA NOS ÁLCOOIS PELO MÉTODO DE KARL FISCHER

O metanol comercial (MERCK) contém 0,0723% de água, enquanto que o etanol anidro (ZULU) apresentou 0,557%. Portanto concluímos que o etanol possui 8 vezes mais água que metanol, a qual dificultara a transesterificação, produzindo produtos inde sejáveis e emulsões.

4.3 COMPOSIÇÕES DOS ÓLEOS VEGETAIS

Informações a respeito do teor de ácidos graxos livres, insaturações e composição em ácidos graxos, esterificados à glicerina, podem ser obtidos, respectivamente, pela determina ção da porcentagem de acidez, índice de iodo e cromatografia ga sosa. Estes dados podem ser encontrados na Tabelas 13 e 14.

TABELA 13 - MOSTRA A PORCENTAGEM DE ACIDEZ E ÍNDICE DE IODO
PARA OS DIFERENTES ÓLEOS.

| Óleo | % Acidez | Índice Iodo (wijs) |
|-------------------|----------|--------------------|
| Soja refinado | 0,28 | 132,80 |
| Soja degomado | 2,14 | 133,16 |
| Amendoim refinado | 0,21 | 100,70 |

BC/4883

| | | |
|-------------------|------|--------|
| Amendoim degomado | 0,96 | 101,20 |
| Dendê refinado | 0,09 | 55,08 |
| Dendê bruto | 6,70 | 85,2 |

A Tabela 13 mostra que os óleos refinados possuem porcentagem de acidez abaixo de 0,30. A acidez do óleo de soja degomado atingiu 2,14% enquanto que o amendoim degomado apresentou acidez inferior a 1%. Dendê bruto possui uma alta porcentagem de ácidos graxos livres, provocando dificuldades na transesterificação pelos métodos convencionais. O índice de iodo variou de um mínimo de 55,08, para dendê refinado, a um máximo de 133,16, para soja refinado. Assim, podemos concluir que dendê é o mais saturado dos óleos. Estes dados são concordantes com os resultados da análise cromatográfica.

De acordo com a Tabela 14 a análise cromatográfica mostrou que o óleo de soja degomado apresenta o dobro de ácido linolênico, em relação à soja refinado. Para o óleo de amendoim, os resultados mostraram-se concordantes no teor dos diferentes ácidos graxos. Dendê refinado apresenta 40,7% de ácido palmítico contra 29,9% de dendê bruto. Esta grande diferença na composição do óleo de dendê, bem como a ausência do ácido linolênico no dendê refinado, leva-nos a crer que o óleo foi extraído de dendezeiros de diferentes variedades. Comparando a soja e o amendoim, encontramos basicamente ácidos graxos com cadeias de 18 carbonos em ambos mas o número de ligações duplas difere, sendo 42% de ácido oleico com uma ligação dupla no óleo de amendoim, e 55% de ácido linoleico com duas ligações duplas no óleo de soja. Isto significa que o óleo de soja é mais insaturado

TABELA 14 - MOSTRA AS PORCENTAGENS DE ÁCIDOS GRAXOS PARA OS DIFERENTES ÓLEOS.

| Ácido Graxo | laurico | mirístico | palmitico | estearico | oleico | linoleico | araguidônico | linolênico |
|--------------------------------------|---------|-----------|-----------|-----------|--------|-----------|--------------|------------|
| Peso Molecular | 200 | 228 | 256 | 284 | 282 | 280 | 312 | 278 |
| Número de Carbonos e duplas ligações | 12:0 | 14:0 | 16:0 | 18:0 | 18:1 | 18:2 | 20:0 | 18:3 |
| Soja refinado | - | - | 12,7 | 2,8 | 22,9 | 55,7 | - | 5,8 |
| Soja degomado | - | - | 11,4 | 2,5 | 19,6 | 54,5 | - | 10,5 |
| Amendoim refinado | - | - | 13,9 | 3,3 | 42,8 | 38,8 | 1,2 | - |
| Amendoim degomado | - | - | 12,0 | 4,2 | 42,2 | 39,8 | 1,8 | - |
| Dendê refinado | - | 0,1 | 40,7 | 5,3 | 42,7 | 10,4 | - | - |
| Dendê bruto | 0,1 | 0,4 | 29,9 | 4,4 | 35,8 | 26,8 | - | 2,4 |

Condições de Operação

Aparelho: Instrumentos Científicos Modelo CG-35

Detector: Condutividade térmica

Integrador: Instrumentos Científicos Modelo CG-100

Coluna: DEGS-Modelo CHRW, diâmetro interno 3/16",

comprimento 2,2 m, aço inox.

Fase estacionária: Succinato de dietileno glicol 17%

Gás de arraste: hélio

Fluxo de gás: 50 ml/min.

Temperatura de Bloco de Injeção: 240°C

Temperatura da coluna: 190°C

Temperatura do detector: 270 °C

do que o óleo de amendoim. O conteúdo em ácido esteárico varia na faixa de 2,5 a 5,3, para todos os óleos. Apenas o amendoim apresentou ácido araguidônico, mas ainda, em quantidade inferior a 2%. O óleo de dendê normalmente apresenta um teor de ácido palmítico em torno de 40%, o que é inconveniente para a sua queima no motor Diesel (1).

Com base nos dados apresentados na Tabela 14 podemos calcular o peso molecular médio dos ácidos graxos, ésteres metílicos e etílicos dos respectivos óleos, de acordo com a Equação 8.

$$(8) \quad \text{peso molecular} = \frac{\sum (\% \text{ ácido} \times \text{peso molecular do respectivo ácido})}{\sum \% \text{ ácido}}$$

Médio

Por exemplo:

Cálculo do peso molecular médio dos ácidos graxos de soja refinado, admitindo a forma livre não combinada.

$$\text{peso molecular} = \frac{12,7 \times 256 + 2,8 \times 284 + 22,9 \times 282 + 55,7 \times 280 + 5,8 \times 27}{100}$$

médio

$$\text{peso molecular médio} = 277,12$$

A Tabela 15, mostra o peso molecular médio dos ácidos graxos, ésteres metílicos e etílicos dos óleos utilizados nos experimentos calculados segundo a Equação 8.

TABELA 15 - PESO MOLECULAR MÉDIO

| Óleo | Ácidos Graxos | Ésteres Metílicos | Ésteres Etílicos |
|-------------------|---------------|-------------------|------------------|
| Soja refinado | 277,12 | 291,12 | 305,12 |
| Soja degomado | 273,34 | 287,34 | 301,34 |
| Amendoim refinado | 278,03 | 292,03 | 306,03 |
| Amendoim degomado | 278,70 | 292,70 | 306,70 |
| Dendê refinado | 269,14 | 283,14 | 297,14 |
| Dendê bruto | 272,82 | 286,82 | 300,82 |

Vemos que o peso molecular médio dos ésteres metílicos encontra-se na faixa de 280 a 290, enquanto dos ésteres etílicos variam de 297 a 305. O peso molecular médio é importante para definir as curvas de destilação, sendo de primária importância no processo de combustão.

Para óleos vegetais, é necessário elevar a temperatura das gotículas do jato de injeção até uma temperatura de 300 - 320°C para iniciar a evaporação das mesmas, sendo que nesta temperatura, conseguiríamos 50% de destilado para os ésteres alquílicos. Portanto, podemos concluir que os ésteres metílicos e etílicos são mais fáceis de serem evaporados e queimados nos motores Diesel (1).

4.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os ésteres metílicos e etílicos, geralmente apresentam pequena quantidade de água, mono-glicerídeos ou até mesmo, diglicerídeos. As Tabelas 16, 17 e 18, mostram as posições das bandas de absorção no Infravermelho dos óleos (refinados/degomados), ésteres metílicos e etílicos, respectivamente.

TABELA 16 - ABSORÇÕES PARA OS ÓLEOS VEGETAIS (Fig. 2 e 3)

| Posição em cm^{-1} | Intensidade relativa | Atribuição |
|-----------------------------|----------------------|--|
| 3450 | muito fraca | νOH |
| 2910 - 2850 | muito forte | νCH |
| 1740 | muito forte | $\nu\text{C=O}$ |
| 1460 | média | $\nu\text{C=O}$ |
| 1370 | média | $\delta\text{CH}_3, \delta\text{CH}_2$ |
| 1240 | fraca | $\nu\text{C-O}$ |
| 1165 | forte | $\nu\text{C-O}$ |
| 1120 | fraca | $\nu\text{C-O}$ |
| 720 | fraca | νCH |

TABELA 17 - ABSORÇÕES PARA ÉSTERES METÍLICOS (Fig.4).

| Posição em cm^{-1} | Intensidade relativa | Atribuição |
|-----------------------------|----------------------|--|
| 3450 | muito fraca | νOH |
| 2910 - 2850 | muito forte | νCH |
| 1740 | muito forte | $\nu\text{C=O}$ |
| 1460 - 1438 | média | $\nu\text{C=O}$ |
| 1360 | fraca | $\delta\text{CH}_3, \delta\text{CH}_2$ |
| 1240 | média | $\nu\text{C-O}$ |
| 1200 | forte | $\nu\text{C-O}$ |
| 1180 | forte | $\nu\text{C-O}$ |
| 1020 | fraca | $\nu\text{C-O}$ |
| 720 | média | νCH |

TABELA 18 - ABSORÇÕES PARA ÉSTERES ETÍLICOS (Fig.5).

| Posição em cm^{-1} | Intensidade relativa | Atribuição |
|-----------------------------|----------------------|--|
| 3450 | muito fraca | νOH |
| 2910 - 2850 | muito forte | νCH |
| 1740 | muito forte | $\nu\text{C=O}$ |
| 1465 | forte | $\nu\text{C=O}$ |
| 1378 | meio forte | $\delta\text{CH}_3, \delta\text{CH}_2$ |
| 1240 | média | $\nu\text{C-O}$ |
| 1180 | forte | $\nu\text{C-O}$ |

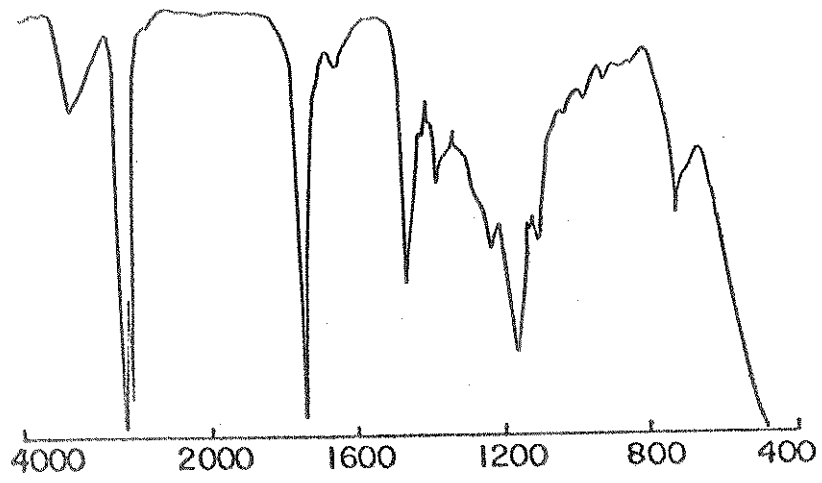
| | | |
|-----------|-------------|------|
| 1100 | média | vC-O |
| 1040 | média | |
| 920 | fraca | |
| 860 | fraca | |
| 720 | média | vCH |
| 580 - 600 | muito fraca | |

Na região de 3450 cm^{-1} temos uma banda larga, referente ao estiramento da ligação O-H (55) que aparece com todos os espectros, sendo de maior intensidade para óleos refinados. A análise por cromatografia gasosa dos óleos de soja, dendê e amendoim, mostrou a ausência de hidróxiácidos. Portanto, podemos concluir que a referida banda, é exclusivamente atribuída a água presente nos óleos, enquanto que nos ésteres há evidência da presença de água e monoglicérides. A análise do teor de água pelo método AOCS Ca-2a-45, revelou que os óleos refinados têm cerca de 0,20% e os óleos degomados cerca de 0,10%. Para o éster etílico de soja, obtido por catálise com etóxido de sódio, notamos uma considerável diminuição na intensidade da banda atribuída à água. Assim, podemos concluir que o sódio metálico usado nesta reação eliminou a água presente no meio reacional.

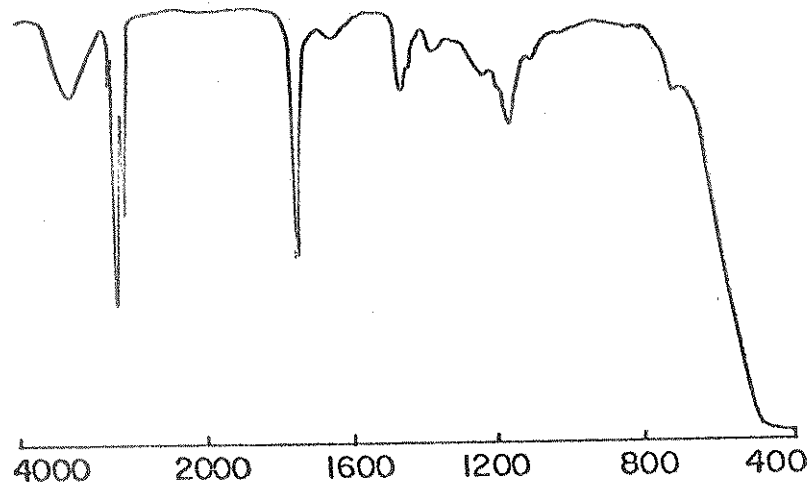
O estiramento dos grupos metila e metileno, aparece na região de $2910 - 2850\text{ cm}^{-1}$ com intensidade muito forte em todos os espectros. Em 1740 cm^{-1} aparece uma banda muito forte, atribuída à vibração normal C=O (56). A deformação angular simétrica C-H, de grupos metileno e metila (δCH_2 e δCH_3), aparece em todos os espectros com intensidade média. A respectiva deformação aparece em 1360 cm^{-1} para os ésteres metílicos, e em 1378 cm^{-1}

para os etílicos, sendo mais pronunciada para os últimos (57). A vibração C-O, exibe 2 bandas para todos os compostos: nos ésteres metílicos aparece entre 1240 - 1250 e 1170 - 1180 cm^{-1} e nos ésteres etílicos em 1240 e 1180 cm^{-1} . Todos os ésteres etílicos mostram bandas características em 1040, 920 e 860 cm^{-1} . Estas bandas não são observadas nos espectros de triglicerídeos, ácidos graxos livres ou ésteres metílicos. Assim as bandas em 1040, 920 e 860 cm^{-1} distinguem éster etílico de metílico. A banda em 720 cm^{-1} atribuída à deformação angular assimétrica no plano, do grupo metileno aparece em todos os espectros com intensidade moderada (58).

ÓLEO DE SOJA REFINADO



ÓLEO DE AMENDOIM
REFINADO



ÓLEO DE DENDÊ REFINADO

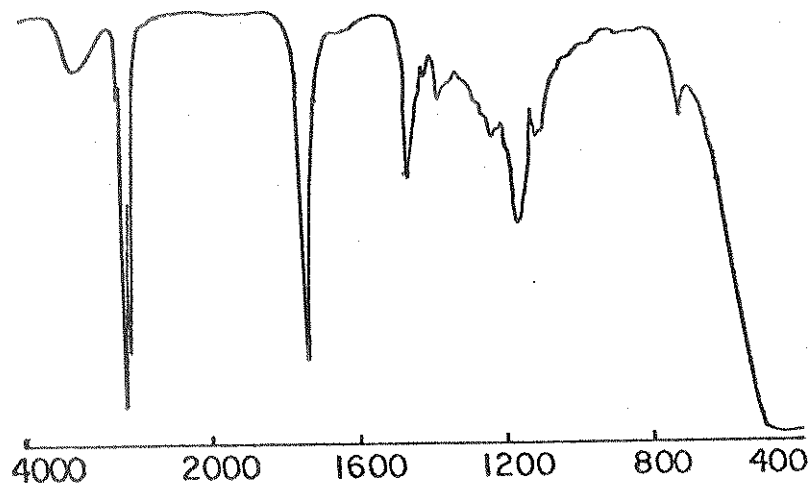


fig. 2

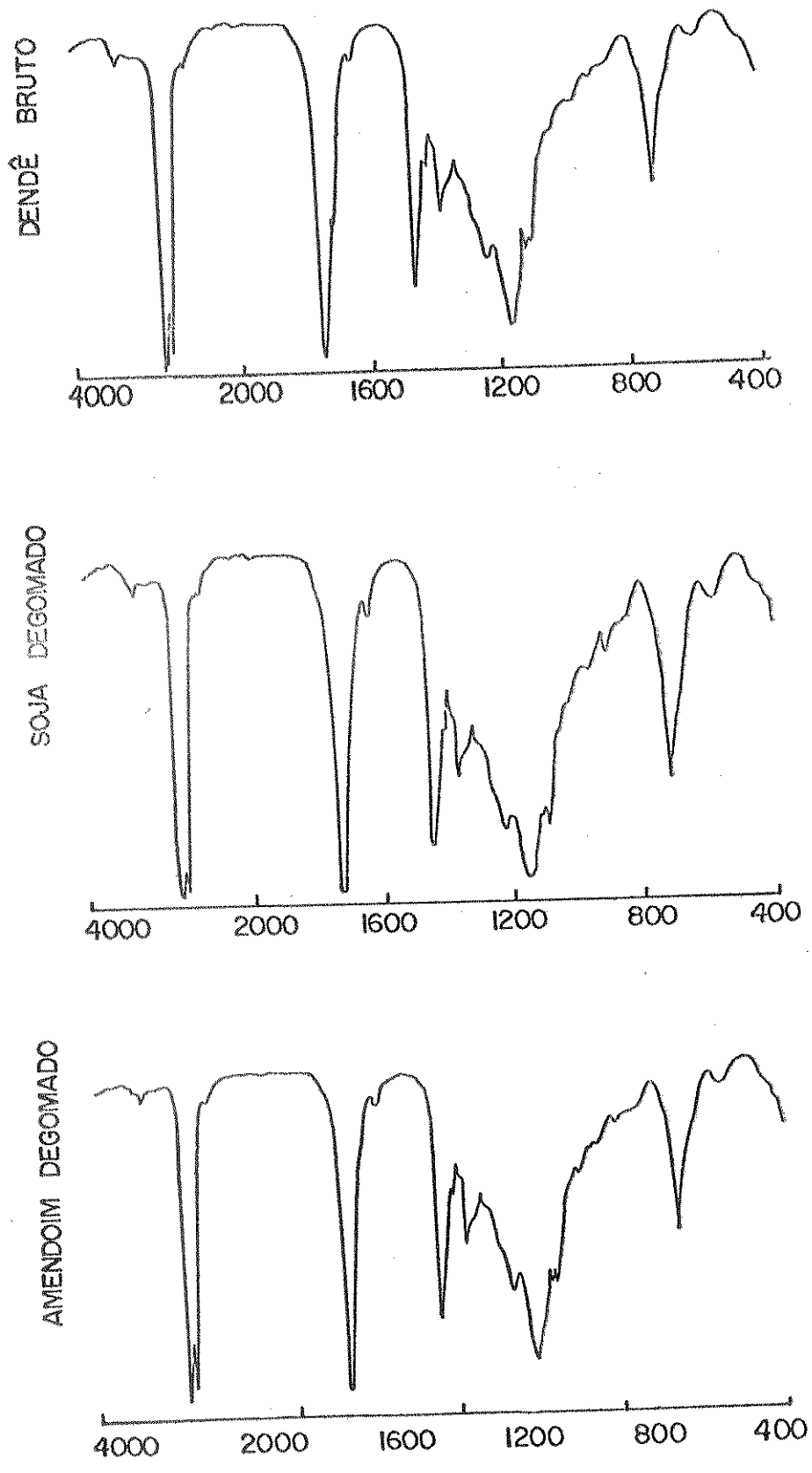


fig. 3

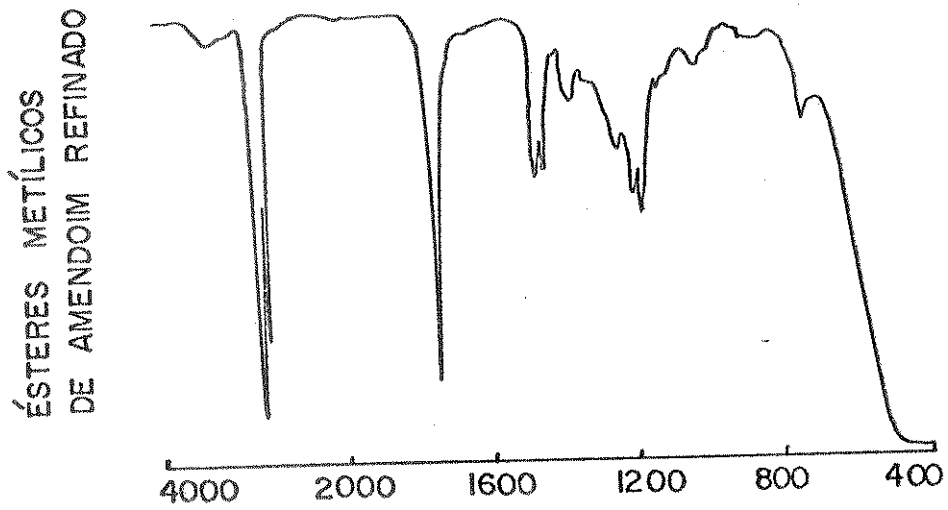
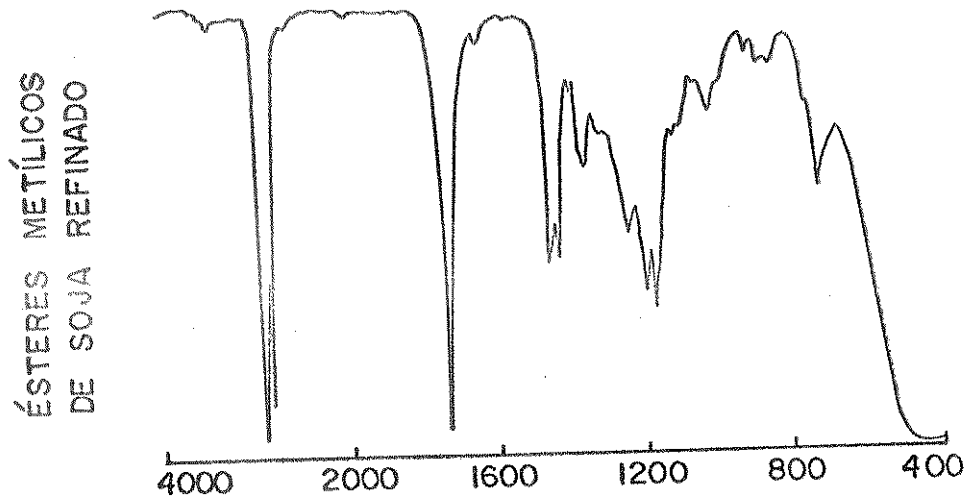
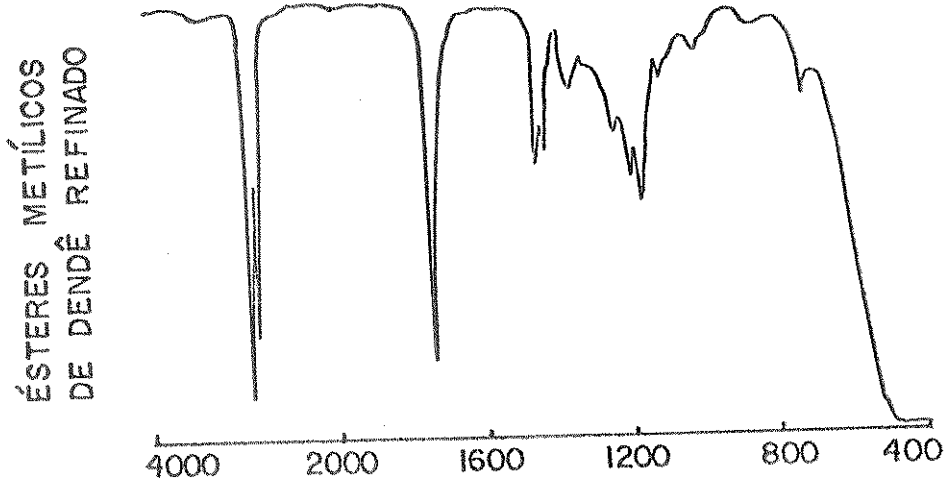


fig.4

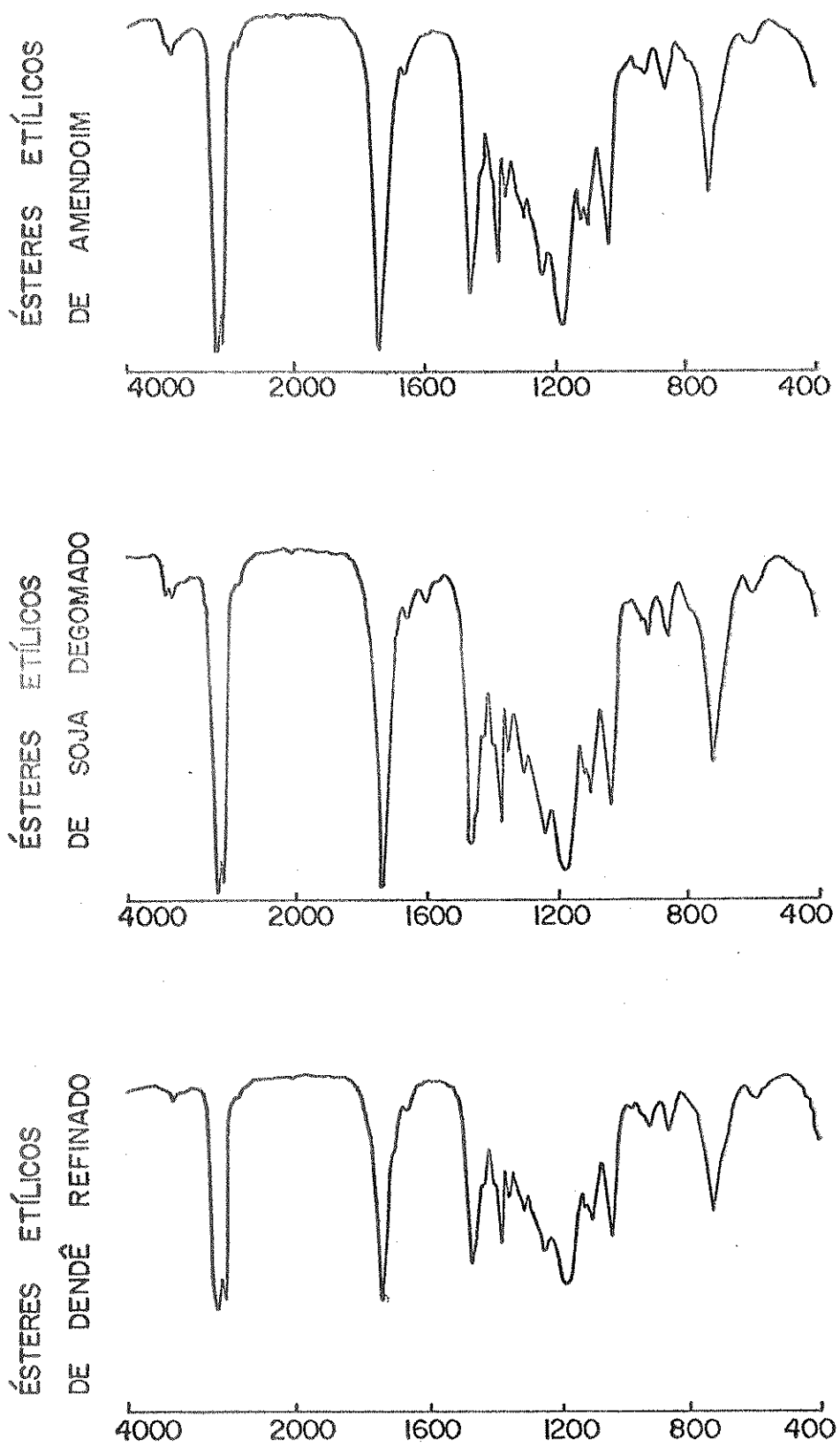


fig. 5

De acordo com as Figuras 6, 7, 8 e 9, os sinais para os triglicerídeos (óleos) e ésteres metílicos, se encontram nas seguintes posições, em ppm no espectro de rmp(59): Grupos CH_3 - 0,9; Grupos CH_2 sem posição especial na cadeia -1,2 e 1,5; Grupos CH_2 próximos a grupos carboxílicos ou a átomos de carbono insaturado -5,3; grupos CH_3 dos ésteres metílicos -3,7. Os espectros de rmp dos triglicerídeos não apresentam diferenças significativas, sendo a única diferença apreciável a relação entre as áreas dos multipletes referentes às insaturações.

A transformação de óleos em ésteres implica no total desaparecimento do pico a 4,02 - 4,40, com o aparecimento de um pico bastante característico em 3,7 ppm. Quando os triglicerídeos não são totalmente consumidos pela reação de transesterificação, temos uma diminuição relativa da área do triplete em 4,02 - 4,40. Portanto o rendimento da reação em ésteres metílicos pode ser calculado pela relação de áreas referentes aos prótons em 4,02 - 4,40 e 3,7 ppm. Segundo a Equação 9 (60).

$$\frac{GA}{GB} = \frac{NB}{NA} \times \frac{FA}{FB} \times \frac{MA}{MB} \quad (9)$$

GA — Massa em gramas de A

GB — Massa em gramas de B

NA — Número de prótons de A

NB — Número de prótons de B

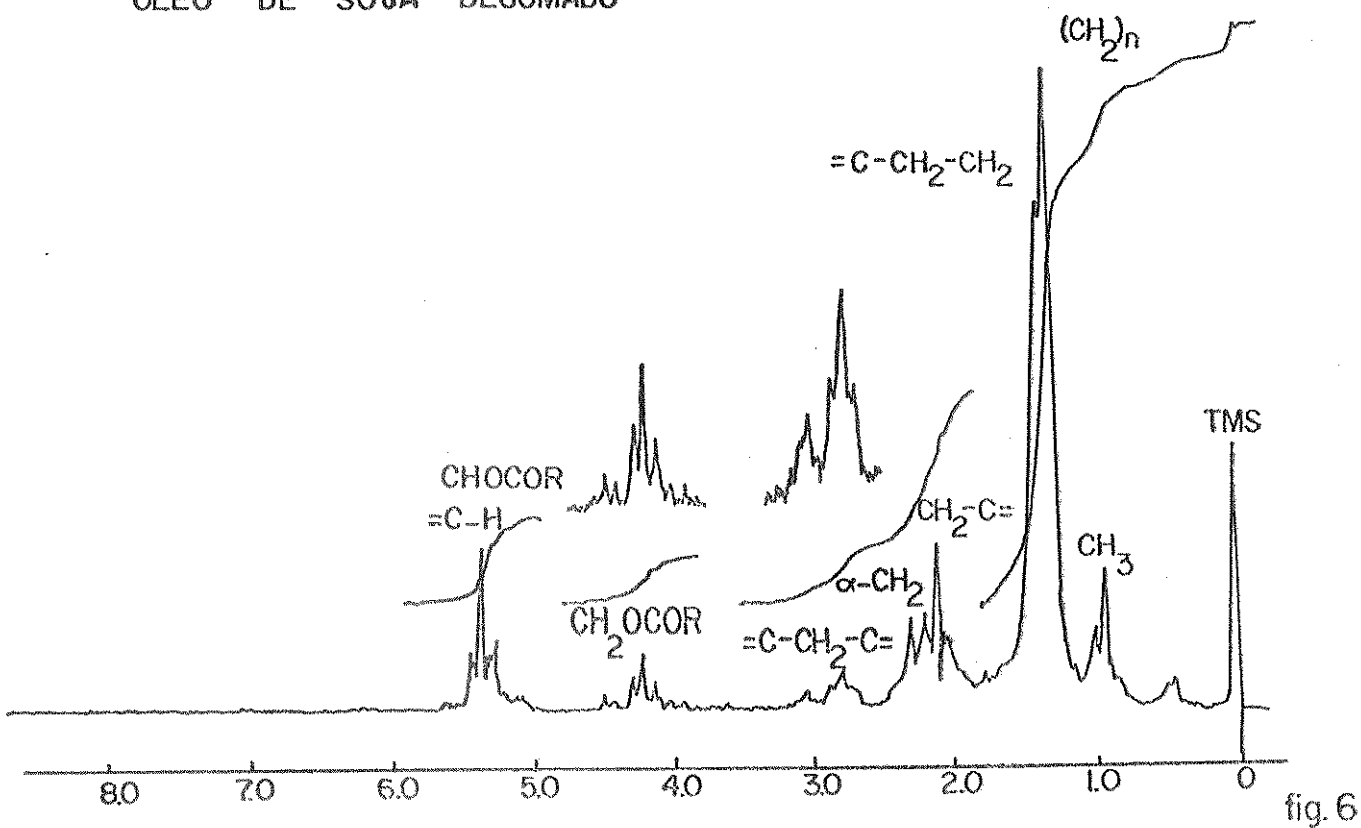
FA — Área em mm de A

FB — Área em mm de B

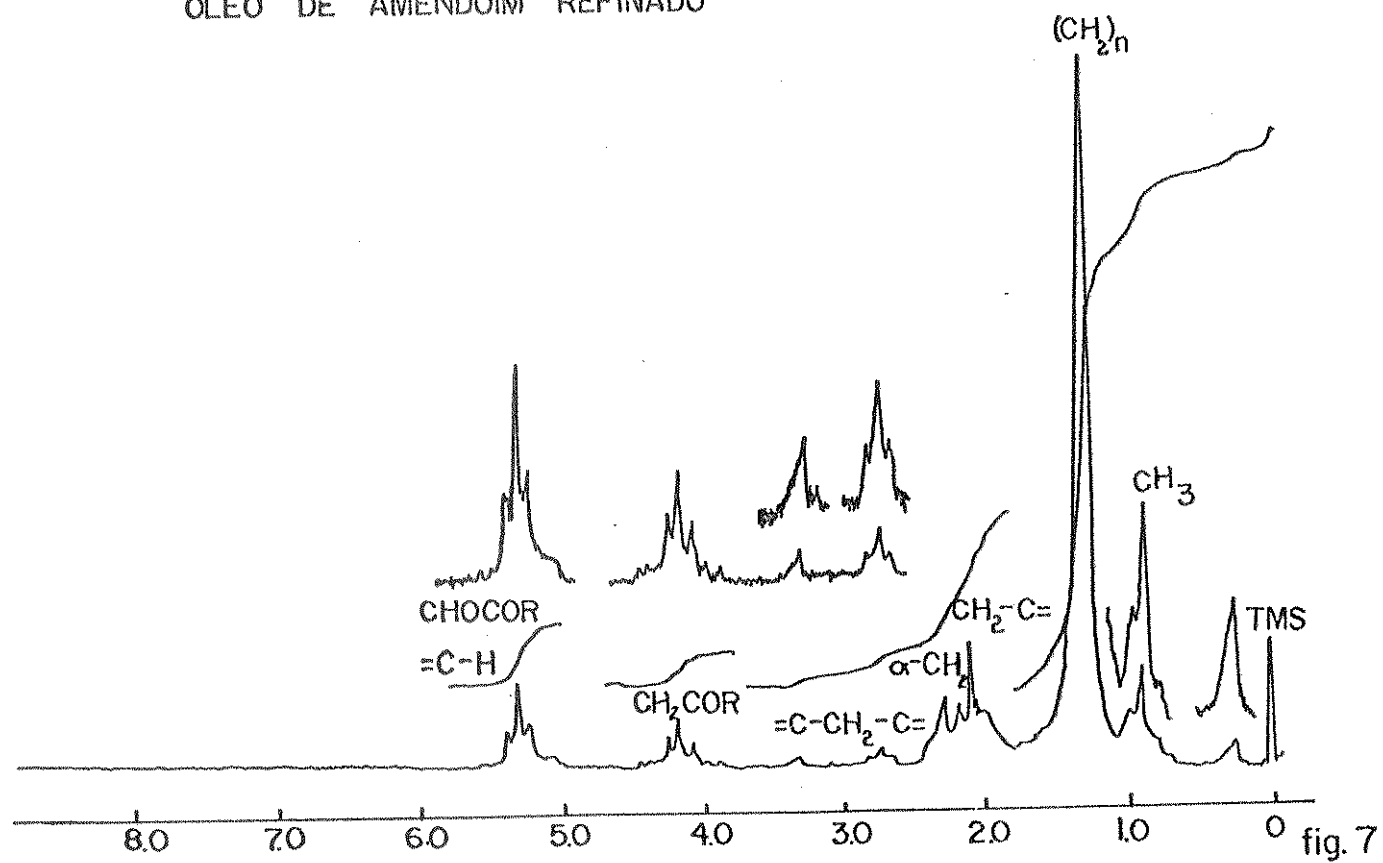
MA — Massa molecular de A

MB — Massa molecular de B

ÓLEO DE SOJA DEGOMADO



ÓLEO DE AMENDOIM REFINADO



ÓLEO DE DENDÊ REFINADO

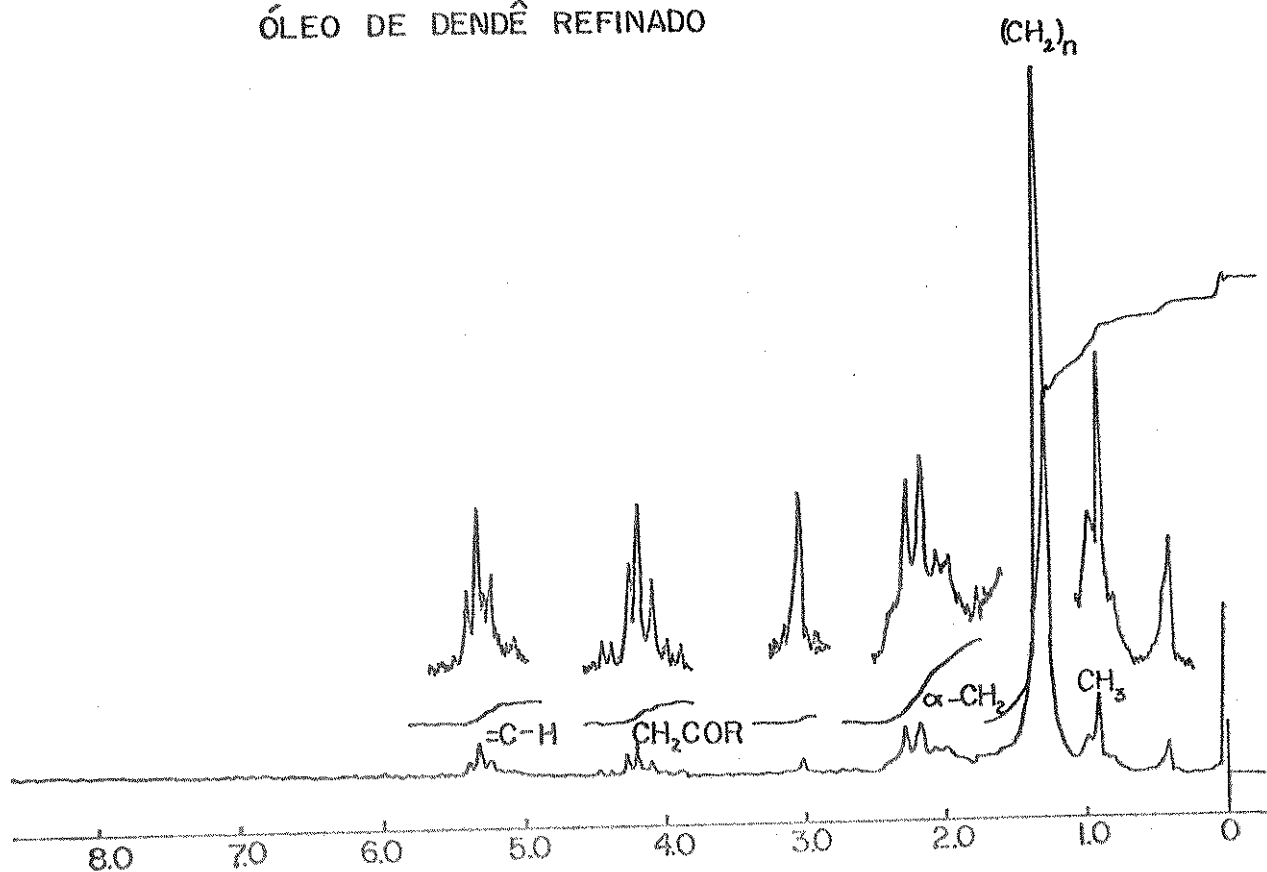


fig. 8

ÉSTER METÍLICO DE
ÓLEO DE AMENDOIM REFINADO

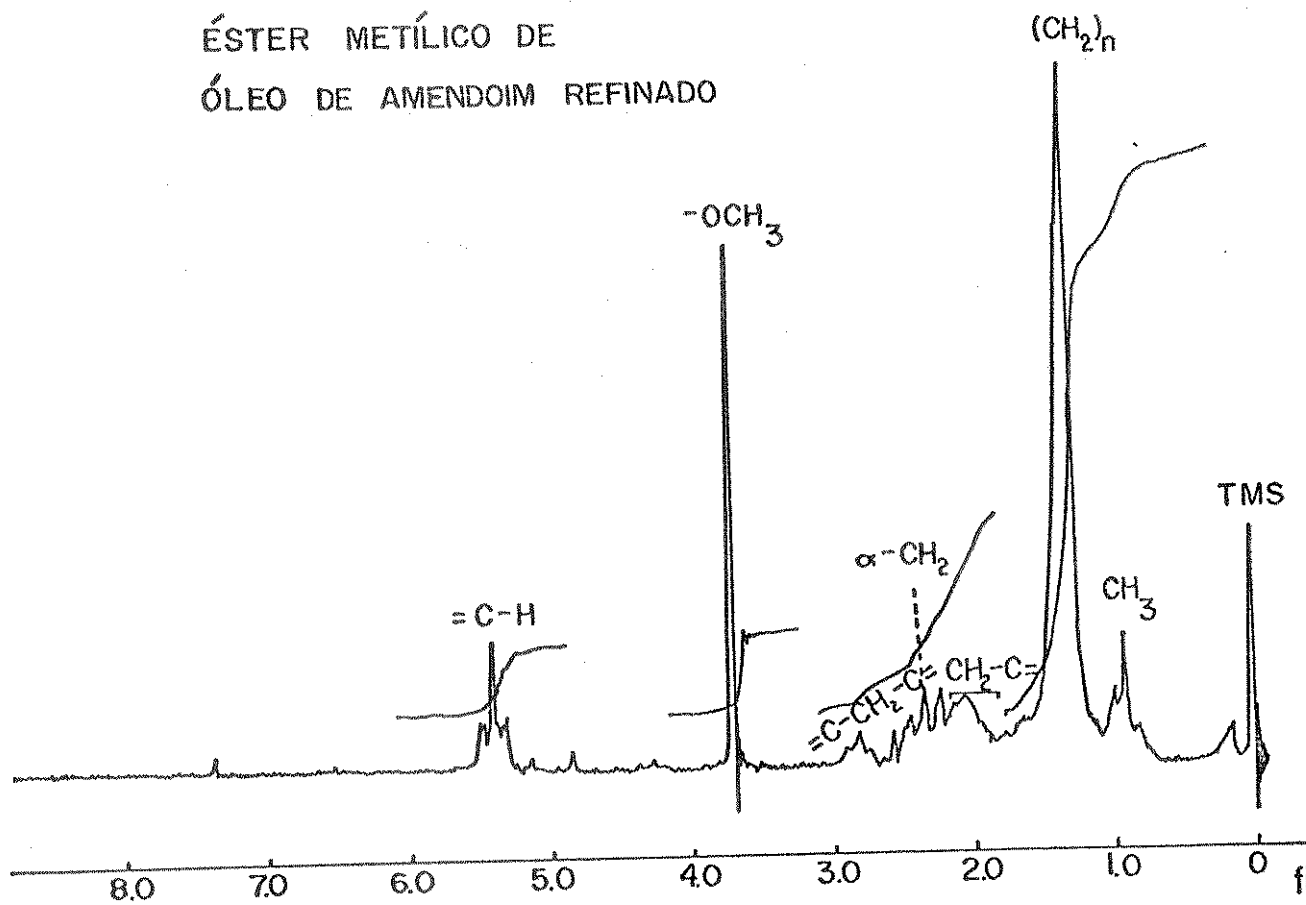


fig. 9

Os rendimentos da transesterificação que foram calculados com base na Equação 9 , encontram-se na Tabela 20.

4.6 TRANSESTERIFICAÇÃO DOS DIFERENTES ÓLEOS VEGETAIS, COM METANOL, SEGUNDO O ÍTEM 3.10.

A Tabela 19 mostra a porcentagem de saponificação , rendimento de transesterificação e perda do catalisador.

TABELA 19

| CATALISADOR | ÓLEO REFINADO | % SAPONIFICAÇÃO | RENDIMENTO EM ÉSTER METÍLICO | % DE PERDA DO CATALISADOR. |
|------------------------------|---------------|-----------------|------------------------------|----------------------------|
| NaOH 0,30 g | SOJA | 1,65 | 96,9 | 31,06 |
| | AMENDOIM | 1,70 | 96,5 | 31,86 |
| | DENDÊ | 1,60 | 96,5 | 31,06 |
| KOH 0,30 g | SOJA | 1,60 | 97,2 | 30,10 |
| | AMENDOIM | 1,55 | 97,3 | 29,00 |
| | DENDÊ | 1,62 | 97,4 | 30,56 |
| NaOCH ₃ 0,20 g | SOJA | 0,66 | 98,7 | 18,60 |
| | AMENDOIM | 0,65 | 98,6 | 17,80 |
| | DENDÊ | 0,65 | 98,7 | 18,45 |

| | | | | |
|-----------------|----------|------|------|-------|
| K_2CO_3 | SOJA | 0,69 | 98,2 | 6,45 |
| 0,60 g | AMENDOIM | 0,68 | 98,1 | 6,18 |
| | DENDÊ | 0,70 | 98,1 | 6,65 |
| $NaOH/K_2CO_3$ | SOJA | 1,45 | 97,3 | 27,23 |
| 0,30g NaOH | AMENDOIM | 1,40 | 97,5 | 26,13 |
| 1,0g K_2CO_3 | DENDÊ | 1,35 | 97,7 | 26,13 |
| $NaOH/Na_2CO_3$ | SOJA | 1,50 | 96,1 | 28,16 |
| 0,30g NaOH | AMENDOIM | 1,55 | 96,0 | 29,00 |
| 1,0g Na_2CO_3 | DENDÊ | 1,50 | 96,8 | 29,10 |

* Os rendimentos em ésteres metílicos, foram calculados com base na conversão completa.

De acordo com a Tabela 19, não são encontradas diferenças significativas na transesterificação dos diferentes óleos, utilizando-se um mesmo catalisador. As perdas dos catalisadores foram calculadas com base nas porcentagens de saponificação. Esta reação é preferida e o catalisador desgastado nos primeiros minutos de reação. Assim, encontramos um máximo de 31% de perda para o hidróxido de sódio e um mínimo de 6% para carbonato de potássio. Hidróxido de sódio/carbonato de sódio, encontram-se na faixa de 29 a 30%, baixando para 26 - 27% na mistura hidróxido de sódio/carbonato de potássio. A perda para metóxido de sódio ficou na faixa de 18 - 19%. A adição de carbonato de potássio ao hidróxido de sódio diminui levemente a formação de sabão, mas por outro lado, não vemos vantagem, pois carbonato de potássio, atua mesmo como um bom catalisador. Dados da literatura têm aconselha

do, adicionar até 10% de carbonato de potássio para inibir a saponificação (33). Uma menor inibição da saponificação foi verificada para o carbonato de sódio, que pode ser explicada pela sua insolubilidade em metanol e pequena eficiência de transesterificação. Os maiores rendimentos foram apresentados por metóxido de sódio e carbonato de potássio. Hidróxido de potássio e a mistura hidróxido de sódio/carbonato de potássio mostraram resultados semelhantes. A variação dos rendimentos com a adição de carbonato de sódio foi insignificante. Apesar de metóxido de sódio apresentar um rendimento superior e uma perda menor, os hidróxidos de sódio e potássio ainda têm sido industrialmente os mais utilizados, por uma questão de preço.

Na indústria a extração dos ésteres com solventes não é utilizada. A glicerina é decantada e retirada pelo fundo do reator, e o excesso de metanol destilado e recuperado. A purificação dos ésteres pode ser efetuada de várias formas, como mostra o Esquema 2. A glicerina começa a decantar assim que paramos a agitação, mas mesmo depois de 10 horas ainda são encontrados traços de glicerina nos ésteres. A presença de monoglicerídeos nos ésteres não foi superior a 1% e acidez inferior a 0,3% e portanto, apresentando interesse apenas para fins analíticos.

4.7 TRANSESTERIFICAÇÃO DOS DIFERENTES ÓLEOS VEGETAIS, COM METANOL, SEGUNDO O ITEM 3.11

A Tabela 20, mostra os rendimentos em ésteres metílicos para vários outros catalisadores. Os cálculos foram efetua-

dos com base nos espectros de rmp conforme Equação 9.

TABELA 20

Foram utilizados 1% em massa
de catalisador nos experimentos.

| Catalisador | Óleo | Rendimento |
|---|----------|------------|
| Ca(OH) ₂ | Soja | 18,2 |
| Hidróxido de cálcio | Amendoim | 90,5 |
| | Dendê | 17,8 |
| CaO | Soja | 22,4 |
| Óxido de cálcio | Amendoim | 30,0 |
| | Dendê | 27,0 |
| MgO | Soja | <1,0 |
| Óxido de Magnésio | Amendoim | <1,0 |
| | Dendê | <1,0 |
| (CH ₃) ₂ CHO ₃ Al Isopropóxido de Alumínio | Soja | 2,5 |
| | Amendoim | 2,4 |
| | Dendê | 2,2 |
| SnCl ₂ Dicloreto de Estanho | Soja | 2,0 |
| | Amendoim | 2,1 |
| | Dendê | 1,5 |
| AlCl ₃ Tricloreto de Alumínio | Soja | 2,1 |
| | Amendoim | 2,2 |
| | Dendê | 1,2 |

| | | |
|------------------------------|----------|------|
| $C_7H_7SO_2OH$ | Soja | 8,8 |
| Ácido p-tolueno sulfônico | Amendoim | 8,9 |
| | Dendê | 8,8 |
| Al_2O_3 (básica amorfo) | Soja | <1,0 |
| Aluminã | Amendoim | <1,0 |
| | Dendê | <1,0 |
| $LiCH_3$ | Soja | 93 |
| 1,85 molar em éter | Amendoim | 94 |
| | Dendê | 93,5 |
| H_2SO_4 98%, em água | Soja | 20,3 |
| ácido sulfúrico | Amendoim | 20,2 |
| | Dendê | 18,2 |
| HCl 37%, em água | Soja | 3,0 |
| ácido clorídrico | Amendoim | 3,1 |
| | Dendê | 2,5 |
| Resina catiônica | Soja | 13,0 |
| IR-120 | Amendoim | 12,9 |
| | Dendê | 12,0 |
| Resina aniônica | Soja | <1,0 |
| DOWEX 1 x 8 | Amendoim | <1,0 |
| 20-50 Mesh | Dendê | <1,0 |
| $BF_3 \cdot OEt_2$ | Soja | <1,0 |
| Trifluoreto de | Amendoim | <1,0 |
| boro eterato | Dendê | <1,0 |

| | | |
|--|----------|------|
| BF ₃ , 20% metanol | Soja | 11,3 |
| | Amendoim | 11,2 |
| | Dendê | 8,8 |
| (CH ₃) ₂ N ₃ PO Hexametil fosforamida | Soja | <1,0 |
| | Amendoim | <1,0 |
| | Dendê | <1,0 |
| C ₂ H ₅ NH ₂ Etanolamina | Soja | <1,0 |
| | Amendoim | <1,0 |
| | Dendê | <1,0 |
| C ₆ H ₄ NO ₂ OH O-Nitrofenol | Soja | <1,0 |
| | Amendoim | <1,0 |
| | Dendê | <1,0 |
| Na ₂ CO ₃ Carbonato de sódio | Soja | 8,7 |
| | Amendoim | 8,8 |
| | Dendê | 7,0 |

Hidróxido de cálcio foi muito menos efetivo que os hidróxidos de sódio e potássio (Tab. 19). Esta diferença pode ser associada à menor capacidade de formação de metóxido dos metais alcalinos terrosos em relação aos alcalinos. Óxido de cálcio apresentou uma eficiência mediana, enquanto óxido de magnésio mostrou-se totalmente ineficiente. Isopropóxido de alumínio, tricloreto de alumínio e dicloreto de estanho apresentaram resultados semelhantes, mas não ultrapassaram dos 2,5% em rendimentos. O tricloreto de alumínio é muito sensível à umidade, sendo inativado nos primeiros segundos de reação, certamente a medida que aumentarmos sua quantidade, teremos maiores rendimen

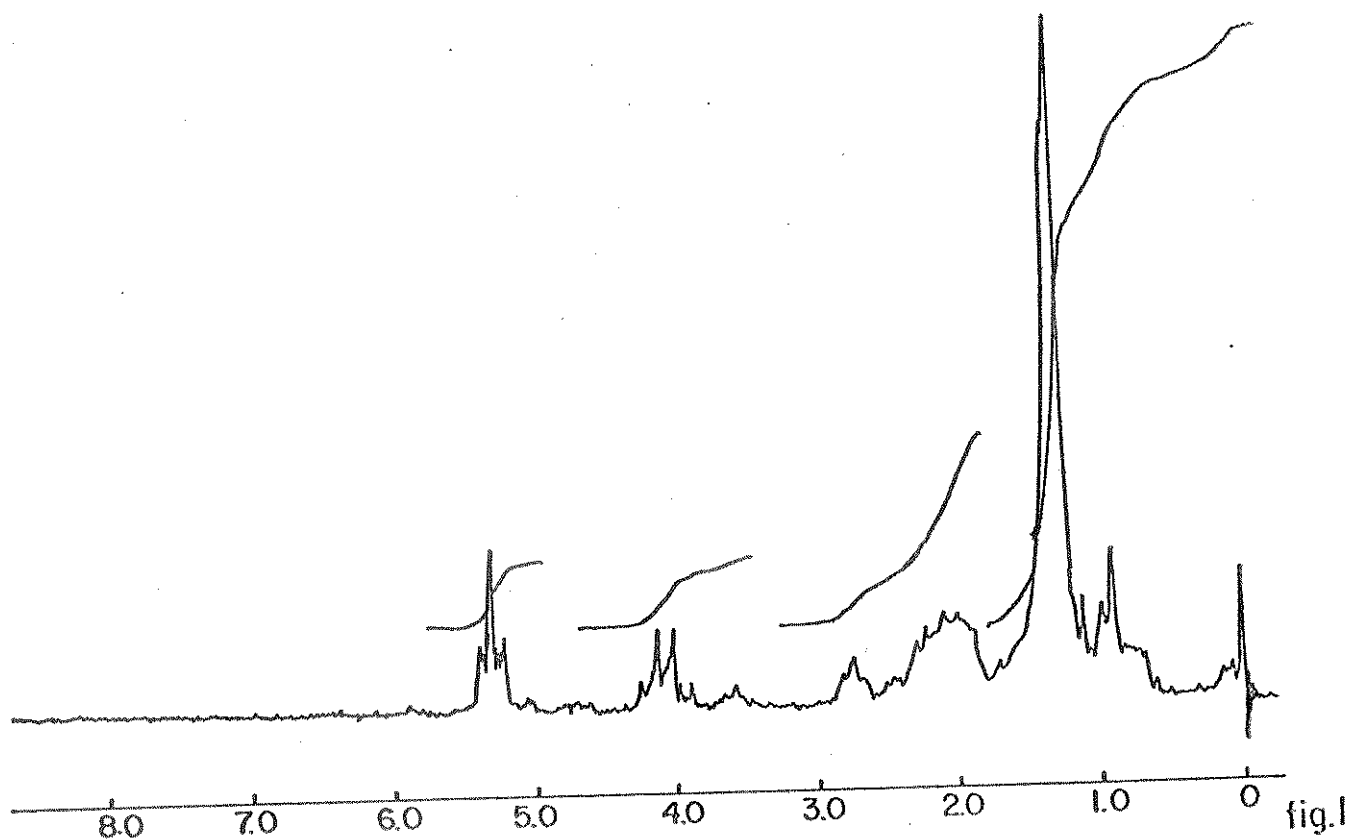
tos. Ácido p-tolueno sulfônico mostrou-se pouco efetivo, não ultrapassando 9%; aumentando a porcentagem deste catalisador obtêm-se bons resultados (34). Alumina básica mostrou-se totalmente ineficiente, mas não descartamos a possibilidade de algumas aluminas apresentarem rendimentos mais elevados, pois existem aluminas com diferentes áreas de superfície. Metil lítio apresentou um alto rendimento, mas é um reagente muito caro e sensível à umidade. Ácido sulfúrico superou os rendimentos do ácido clorídrico, por conter somente 2% de água. A eficiência de ácido clorídrico é semelhante quando utilizado na forma gasosa. Resina catiônica IR-120 foi ativada em metanol com ácido clorídrico gasoso previamente seco ao passar por ácido sulfúrico concentrado. Os rendimentos atingiram no máximo 13% mesmo utilizando 20% de catalisador, por se tratar de uma catálise heterogênea.

Resina DOWEX 1 x 8 ativada com solução 2 N de hidróxido de sódio em metanol, sob agitação durante 48 horas e lavada até pH neutro, mostrou-se ineficiente. Trifluoreto de boro, 20% em metanol apresentou uma pequena eficiência quando utilizado na transesterificação direta. O mesmo apresenta uma alta eficiência, na transformação de sabão em ésteres, como mostra a Tabela 25. Trifluoreto de boro eterato mostrou-se totalmente ineficiente, levando-nos a crer que o aduto trifluoreto de boro-éter é mais estável que álcool metílico-trifluoreto de boro. A grande eficiência da transformação de sabões em éster apresentada por trifluoreto de boro em metanol, provavelmente, está associada a um equilíbrio envolvendo a ligação ao grupo carbonila no sabão. Hexametilfosforamida, etanolamina e nitrofenol foram totalmente ineficientes na transesterificação. Carbonato de sódio, por ser muito pouco solúvel em metanol, apresentou uma eficiência muito menor que o carbonato de potássio (Tabela 19).

4.8 TRANSESTERIFICAÇÃO COM ETANOL

Na transesterificação com etanol encontramos problemas de separação de fases devido à formação de emulsões de monoglicérides, diglicérides, sabão e água. O rendimento em éster não pode ser evidenciado por rpm, pois o quartete referente ao éster etílico cai na mesma região do triplete dos prótons do glicerol, como mostra a Figura 10.

FIG.10 - Mostra o espectro de rpm dos produtos da transesterificação do óleo de soja com álcool etílico anidro comercial, utilizando hidróxido de potássio como catalisador, num tempo de reação de 80 minutos, 60°C, com o excesso de álcool, retirado por rotavapor.



Para obtermos o rendimento da reação, necessitamos determinar a quantidade de monoglicerídeos, índice de hidroxila e porcentagem de saponificação. Foram testados apenas os catalisadores mais eficientes tais como metóxido de sódio, hidróxido de sódio e potássio; nas conversões foram utilizados 0,8% de sódio ou potássio e 0,6% de etóxido de sódio, dissolvidos em 2 equivalentes de etanol anidro comercial, com tempo de reação de 80 minutos e temperatura 60°C. A mistura foi acidificada com ácido clorídrico diluído para promover a decantação da glicerina livre e converter o sabão em ácidos graxos livres. O índice de hidroxila foi determinado pelo método Cd 13-60, e o teor de monoglicerídeos segundo o método de Hartmann. Diglicerídeos foram obtidos por diferença, e a porcentagem de sabão foi determinada pela titulação dos ácidos graxos livres com hidróxido de sódio. Os resultados são mostrados na Tabela 21.

TABELA 21 - Mostra a composição em massa dos produtos da transesterificação com etanol.

| Catalisador | Óleo Refinado | % Monoglicerídeos | % Diglicerídeos | % Sabão | Rendimento em éster etílico |
|-------------|---------------|-------------------|-----------------|---------|-----------------------------|
| NaOH | Soja | 5,3 | 1,8 | 2,6 | 89,2 |
| | Amendoim | 5,1 | 2,0 | 2,5 | 89,6 |
| | Dendê | 5,6 | 2,0 | 2,8 | 89,0 |
| KOH | Soja | 5,0 | 1,6 | 2,7 | 89,7 |
| | Amendoim | 5,1 | 1,9 | 2,8 | 89,4 |
| | Dendê | 5,8 | 2,0 | 3,0 | 89,2 |

| | | | | | |
|------------------------------------|----------|-----|-----|-----|------|
| NaOCH ₂ CH ₃ | Soja | 3,0 | 0,0 | 1,9 | 94,5 |
| | Amendoim | 3,5 | 0,1 | 2,0 | 93,1 |
| | Dendê | 3,2 | 0,3 | 2,1 | 92,6 |

* As porcentagens em éster foram calculadas com base na conversão completa.

Para os hidróxidos de sódio e potássio os resultados obtidos foram semelhantes, sendo que os rendimentos em éster não ultrapassaram 90%. Para etóxido de sódio os rendimentos foram superiores a 92%. Na transesterificação do óleo de soja com etóxido de sódio houve decantação da glicerina, sem acidificação. No entanto, para amendoim e dendê foi necessário uma leve acidificação. Análises mostram que os ésteres etílicos produzidos na presença de etóxido de sódio possuem praticamente a metade de monoglicerídeos em relação aos catalisados por hidróxido; foram encontrados apenas resíduos de diglicerídeos, e uma menor porcentagem de saponificação. Os resultados obtidos pelo etóxido de sódio, confirmam uma maior eficiência deste catalisador em relação aos hidróxidos de metais alcalinos. A formação de etóxido de sódio resulta da adição de sódio metálico ao etanol, eliminando a água presente no álcool. Reações conduzidas em condições essencialmente anidras promovem a decantação da glicerina, mas pequena quantidade de água seria suficiente para formar emulsão e manter a glicerina suspensa no meio de reação.

4.9 TESTE DA EFICIÊNCIA NO NOVO CATALISADOR

Sabemos que as bases possuem uma maior eficiência de transesterificação em relação aos ácidos. Como são conhecidos ácidos não protônicos de eficiência mediana, provavelmente deviam existir bases não iônicas de boa eficiência. Partindo desse princípio começamos a pesquisar bases não iônicas de alto pKa. Nossos estudos revelaram a existência de uma família de catalisadores orgânicos de alta eficiência, apresentando muitas vantagens em relação aos catalisadores convencionais.

Foram efetuados dois pedidos de patente no INPI envolvendo processos que utilizam o novo catalisador. Respeitando os 18 meses, de sigilo imposto pelo INPI, no presente trabalho, o novo catalisador será representado por "M". Os rendimentos em ésteres alquílicos são mostrados nas Tabelas 22 e 23.

TABELA 22 MOSTRA A PORCENTAGEM DO CATALISADOR E OS RENDIMENTOS EM ÉSTERES METÍLICOS

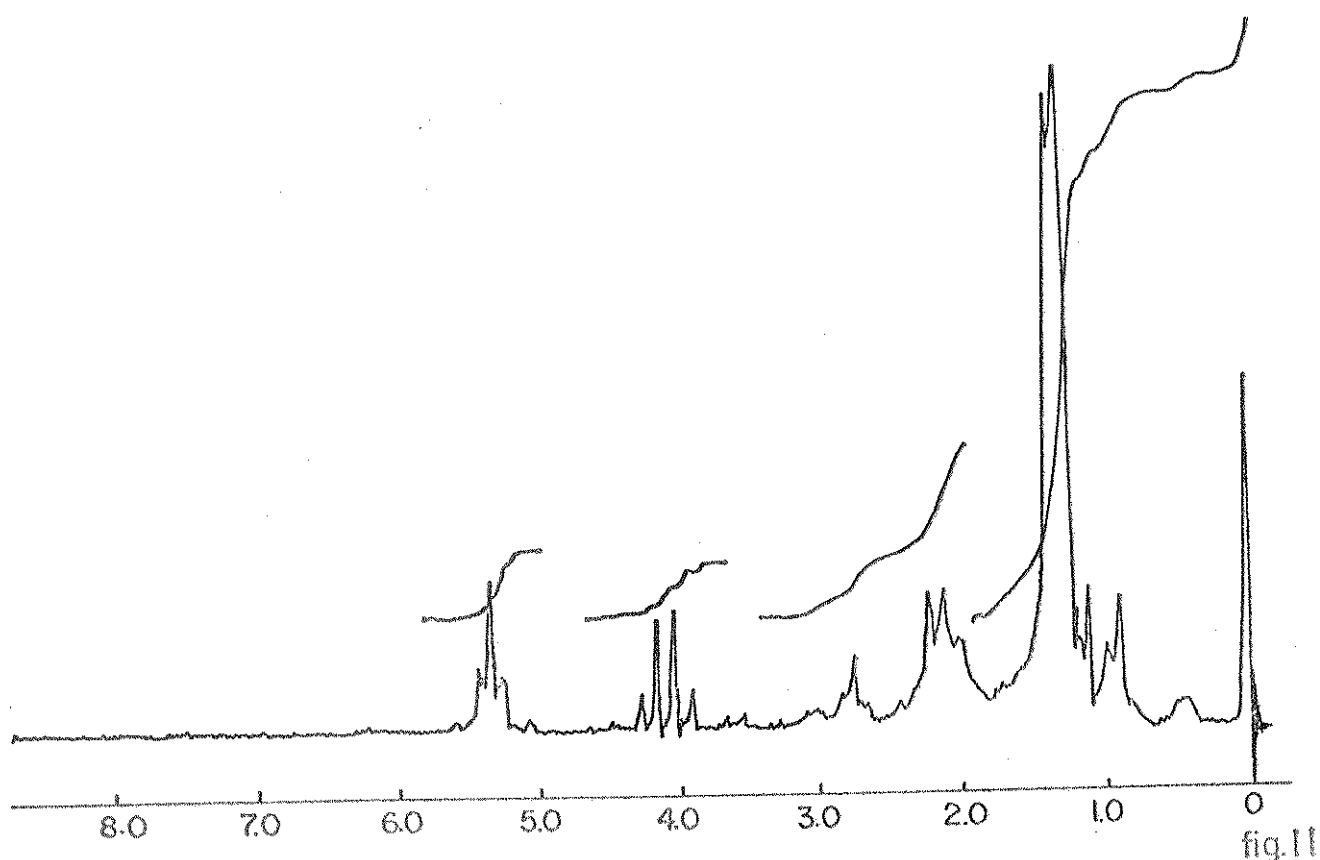
| Óleo | % Catalisador "M" | Rendimento em éster Metílico |
|-------------------|-------------------|------------------------------|
| Soja refinado | 1 | 99,6 |
| Amendoim refinado | 1 | 99,6 |
| Dendê refinado | 1 | 99,5 |
| Soja refinado | 2 | 99,9 |
| Amendoim refinado | 2 | 99,9 |
| Dendê refinado | 2 | 99,8 |

| | | |
|-------------------|---|------|
| Soja degomado | 2 | 98,0 |
| Amendoim degomado | 2 | 98,0 |
| Dendê bruto | 2 | 90,0 |
| Dendê degomado | 2 | 96,0 |

TABELA 23 MOSTRA A PORCENTAGEM DO CATALISADOR E OS RENDIMENTOS EM ÉSTERES ETÍLICOS

| Óleo | % Catalisador "M" | Rendimento em éster etílico |
|-------------------|-------------------|-----------------------------|
| Soja refinado | 2 | 99,8 |
| Amendoim refinado | 2 | 99,8 |
| Dendê refinado | 2 | 99,6 |
| Soja degomado | 3 | 95,2 |
| Amendoim | 3 | 96,3 |
| Dendê degomado | 3 | 93,1 |

A pureza dos ésteres metílicos, etílicos e glicerina foram verificadas por rmp. A Figura 11 mostra um espectro de rmp de éster etílico, obtido a partir do óleo de soja, com o excesso de etanol retirado no rotavapor.



Para os óleos refinados, quando utilizamos 1% do catalisador "M" a separação das fases glicerina/éster levou em torno de 10 horas. À medida que aumentamos a porcentagem do catalisador notamos um aumento do rendimento e um decréscimo no tempo de decantação. Na transesterificação de óleos degomados com 1% do catalisador, a separação das fases foi dificultada, mas utilizando 2% a separação ocorreu normalmente. Dendê bruto apresentou um menor rendimento em relação ao dendê degomado; isto levou-nos a crer que as gomas presentes no óleo bruto tenham, em parte, inativado o catalisador. A transesterificação ocorreu normalmente à temperatura ambiente (25°C) com óleos refinados, mas para óleos degomados mostrou algumas dificuldades com relação à separação das fases que ocorreu normalmente à medida que aumentamos a porcentagem do catalisador. Com etanol a transesterificação ocor

reu com rendimentos acima de 99% utilizando-se óleos refinados e 2% do catalisador. Para os óleos degomados a separação das fases foi dificultada quando usamos 2% do catalisador; aumentando para 3% as fases separam-se por decantação em menos de 12 horas. A presença de monoglicerídeos em ésteres metílicos e etílicos não foi superior a 1,5%. A acidez dos ésteres alquílicos foi sempre inferior a 0,20% apresentando interesse apenas para fins analíticos.

a. EVIDÊNCIAS DO MECANISMO DE REAÇÃO

Reagimos 20 g de óleo de dendê bruto, acidez 6,70%, com 10 g de glicerina bidestilada, e 2g do catalisador "M" a 80°C durante 2 horas, sob agitação magnética. A glicerina não reagida foi decantada, o óleo de dendê foi retirado e titulado com solução de hidróxido de sódio 0,1 N, segundo o método Ashland AC-1C-73. Os resultados mostraram que o óleo de dendê estava essencialmente neutro, mostrando apenas uma acidez residual, abaixo de 0,10%. Procedimento idêntico foi efetuado para os óleos degomados de soja e amendoim, contendo acidez de 2,14 e 1,67 respectivamente. Os resultados obtidos foram semelhantes. Portanto podemos concluir, que o catalisador "M" catalisa a esterificação dos ácidos graxos livres e glicerina. Ainda temos que levar em conta a possibilidade de formação de adutos entre o ácido graxo livre e "M". Para todos os efeitos consideramos a esterificação cineticamente preferida e portanto a quantidade de adutos formado é mínima e pode ser desprezada.

b. VANTAGENS DO USO DO NOVO CATALISADOR ("M").

O catalisador "M" apresenta algumas vantagens em relação aos catalisadores convencionais descritos na literatura. As principais vantagens são enumeradas abaixo.

- i. Utiliza óleos brutos, apenas degomados.
- ii. Esterifica também os ácidos graxos livres.
- iii. Não forma sabão ou emulsão em presença de água.
- iv. Utiliza também álcool etílico anidro comercial.
- v. Fornece os ésteres em altos rendimentos.
- vi. Pode ser facilmente heterogeneizado.

4.10- CONCLUSÃO

O catalisador "M" é mais eficiente que os catalisadores convencionais como pode ser observado comparando as tabelas 19, 20 e 21 com a 22 e 23. Na transesterificação com metanol o catalisador "M" mostrou maiores rendimentos que o metóxido de sódio que é o catalisador convencional mais efetivo. O catalisador "M" ainda apresentou rendimentos superiores a 96% para os óleos apenas degomados.

Na transesterificação com etanol o novo catalisador permite uma boa separação de fases, fornecendo rendimentos de até 99,8% em contraste com os catalisadores convencionais que além de não permitirem a decantação da glicerina não podem ser usados para óleos não refinados.

A água presente no meio reacional, num processo de equilíbrio, deve formar pequenas quantidades de adutos com o novo catalisador, inativando-o em parte. Já os catalisadores convencionais, em presença de umidade, formam sabão, sendo inativados em torno de 30-40% nos primeiros minutos de reação.

Em metanol ou etanol pode-se aumentar a porcentagem do catalisador "M" para obter-se melhores rendimentos. Por outro lado, a utilização de concentrações maiores que 1% dos catalisadores convencionais aumenta a porcentagem de saponificação.

Além das vantagens já mencionadas a família dos novos catalisadores normalmente possui quatro substituintes nos quais podem ser efetuadas reações químicas, sem que haja alteração do sítio ativo da catálise. Assim os catalisadores "M" podem ser ancorados em polímeros orgânicos tais como poliurêias ou poliuretanos.

Foi feito um depósito de patente de invenção no INPI de um processo que envolve os novos catalisadores heterogeneizados em polímeros orgânicos.

Título do Invento: REATOR CONTÍNUO COM CATALISADORES ORGÂNICOS HETEROGENEIZADOS PARA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS.

Número de Registro - 38202429

CAPÍTULO V

ESTUDO DA PREPARAÇÃO RÁPIDA DE ÉSTERES
METÍLICOS COM CATALISADORES ORGÂNICOS5.1 ESTUDO COMPARATIVO DA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE
RÁPIDA.

No cotidiano das indústrias e laboratórios que trabalham com óleos vegetais, cosméticos, ração ou gorduras, é necessário a rápida preparação de amostras de ésteres metílicos a fim de determinar a composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa. A obtenção de tais amostras de ésteres metílicos, a partir de óleos vegetais ou gorduras, envolve sempre o uso de um ou mais catalisadores em álcool metílico.

Os principais catalisadores utilizados são: NaOH (hidróxido de sódio), KOH (hidróxido de potássio), NaOCH₃ (metóxido de sódio), HCl (ácido clorídrico), H₂SO₄ (ácido sulfúrico), CH₂N₂ (diazometano), BF₃ (trifluoreto de boro) (61-72).

Geralmente é feita uma saponificação prévia com NaOH ou KOH em metanol, seguida da adição de um ácido para esterificar o sabão formado; adiciona-se um solvente orgânico para extrair os ésteres metílicos e lava-se a solução com água para retirar os traços de impurezas (62,67).

O "Journal of the American Oil Chemistry Society", uma revista especializada em óleos vegetais e mundialmente conhecida, elegeu um grupo de especialistas para escolher o processo de preparação dos ésteres metílicos mais convenientes para aná-

lises rápidas.

O método oficial americano é o AOCS ce 2-66 que utiliza trifluoreto de boro (BF_3), 20% em metanol.

a. Descrição do "Processo ce 2-66"

- pesar 100 mg de amostra num tubo de ensaio com tampa;
- adicionar 4 ml de solução 0,5N de NaOH em metanol;
- aquecer o tubo bem fechado em água fervente (banho-maria) até conseguir uma solução transparente;
- esfriar o tubo até a temperatura ambiente;
- adicionar 3 ml de solução de BF_3 20% em metanol, fechar o tubo e aquecer em banho-maria durante 2 minutos;
- esfriar o tubo até a temperatura ambiente, o mais rápido possível (por exemplo em água corrente);
- adicionar com agitação 3-4 ml de solução saturada de NaCl;
- adicionar 6-8 ml de éter de petróleo agitando vigorosamente;
- deixar em repouso para obter a separação das duas fases. A superior é a solução dos ésteres metílicos;
- ao tomar a amostra com a seringa, ter o cuidado de não tocar as paredes do tubo e de não agitar.

Outro processo bastante utilizado nas indústrias e

laboratórios, é uma pequena modificação do processo original com ácido sulfúrico. A modificação consiste da adição de cloreto de amônio que, subseqüentemente, reage com o ácido sulfúrico produzindo ácido clorídrico no meio de reação, o qual aumentará a eficiência do reagente, além de suavizar as condições (62).

b. Descrição do "Processo Hartman"(62)

Reagente de metilação: cloreto de amônio e ácido sulfúrico, em metanol.

Preparação:

2 g de cloreto de amônio em 60 ml de metanol

3 ml de ácido sulfúrico concentrado.

Refluxar esta mistura em condensador de água durante 15 minutos.

Processo:

- pesar 1 g de óleo num balão;
- adicionar 5 ml de uma solução 0,5N de KOH em metanol;
- colocar em banho-maria e refluxar por 8 minutos;
- à solução quente adicionar 30 ml de reagente esterificante ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{metanol}$);
- refluxar por mais 5 minutos;
- transferir a mistura para um funil de separação;

- adicionar 10 ml de n-heptano;
- lavar com 30 ml de água destilada;
- separar a fase superior (ésteres) para análise.

As principais desvantagens do estado da técnica são:

- i - A saponificação produz isomerização das ligações duplas dos ácidos graxos insaturados. Ex: ácido linoleico (65).
- ii - Ácido sulfúrico e ácido clorídrico em altas concentrações podem causar reações paralelas em ácidos altamente insaturados e/ou com grupos hidroxila, causando a destruição total ou parcial dos seguintes grupos funcionais: epoxi, hidroperoxi, ciclopropenil e ciclopropil (62).
- iii - A esterificação ácida de sabões não é completa, atingindo um rendimento de 99,5%, no máximo (62).
- iv - Diazometano reage com as ligações duplas, além de ser tóxico e explosivo (62,69).
- v - O tempo de reação é relativamente longo para uma análise rápida:
 - ce 2-66 (BF_3) - 5 minutos;
 - Hartman ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{SO}_4$) - 15 minutos
- vi - As quantidades de reagentes são elevadas:
 - BF_3 - 3 ml de BF_3 20% em metanol
 - Hartman - 30 ml de reagente esterificante
- vii - O custo dos reagentes é alto
 - BF_3 20% em metanol - Cr\$ 65.000,00 por litro (janeiro/83)
- viii - A estabilidade é diminuída:
 - BF_3 20% em metanol - apenas 3 meses a 25°C (71).

5.2 PREPARAÇÃO E ANÁLISE DA AMOSTRA

Nossas pesquisas mostraram que "M" é um catalisador inédito, de alta eficiência e que supera todos os já conhecidos; possui a característica peculiar, não só de transesterificar os glicerídeos, mas também de esterificar os ácidos graxos livres. Esta nova técnica de análise rápida será chamada de "Processo Schuchardt".

a. Descrição do "Processo Schuchardt":

- colocar 5 gotas ou 250 mg da amostra num tubo de ensaio (35 ml) com tampa;
- adicionar 2 ml da solução 20% de "M" em metanol e aquecer o tubo bem fechado em água fervente (banho-maria) durante 2 minutos;
- esfriar o tubo até a temperatura ambiente, o mais rápido possível (por exemplo: em água corrente) ;
- adicionar 10 ml de solução saturada de NaCl em água, com agitação;
- adicionar 6-8 ml de éter de petróleo, agitando vigorosamente;
- deixar separar as fases e retirar a superior;
- lavar esta fase com 20 ml de uma solução saturada de NaCl em água, sob agitação;
- retirar a fase superior transferindo para um becker

de 50 ml. Se necessário, concentre-a borbulhando nitrogênio.

Testes comparativos usando-se os processos ce 2-66 (20% BF_3 em metanol), 1, Hartman (cloreto de amônio e ácido sulfúrico em metanol), 2, e Schuchardt (20% "M" em metanol), 3, são mostrados na Tabela 25, sendo que a porcentagem de acidez e índice de iodo dos óleos utilizados são apresentados na Tabela 24.

TABELA 24 - MOSTRA A PORCENTAGEM DE ACIDEZ E ÍNDICE DE IODO DOS ÓLEOS USADOS NA ANÁLISE COMPARATIVA

| ÓLEO | % ACIDEZ | ÍNDICE IODO (WIJS) |
|-------------------|----------|--------------------|
| Dendê bruto | 6,7 | 85,20 |
| Dendê refinado | 0,28 | 56,90 |
| Soja degomado | 1,11 | 132,90 |
| Soja refinado | 0,28 | 132,90 |
| Amendoim degomado | 1,67 | 100,70 |
| Amendoim refinado | 0,21 | 100,70 |

A comparação dos resultados mostra que o processo Schuchardt é concordante com os processos ce 2-66 e Hartman, estando as diferenças dentro da faixa do erro experimental.

b. Condições de Operação

Aparelho: Instrumentos Científicos Modelo CG-35.

TABELA 25 - ANÁLISE COMPARATIVA DOS ÉSTERES METÍLICOS, POR CROMATOGRAFIA GASOSA.

| Tipo de Óleo | Processo | Laurico Mirístico Palmítico Estearico Oleico Linoleico Araquidônico Linolênico | | | | | | | | | |
|-------------------|----------|--|--------|------|------|------|------|------|------|---|-----|
| | | 12:0 | 14:0 | 16:0 | 18:0 | 18:1 | 18:2 | 20:0 | 18:3 | | |
| Dendê bruto | 1 | 0,1 | 0,5 | 31,2 | 3,9 | 34,9 | 26,1 | - | - | - | 2,5 |
| | 2 | 0,1 | 0,4 | 30,7 | 3,8 | 37,9 | 24,8 | - | - | - | 2,3 |
| | 3 | 0,1 | 0,4 | 29,9 | 4,4 | 35,8 | 26,8 | - | - | - | 2,5 |
| Dendê refinado | 1 | - | 0,9 | 44,8 | 4,6 | 38,8 | 10,9 | - | - | - | - |
| | 2 | - | 0,8 | 44,3 | 5,4 | 39,9 | 9,4 | - | - | - | - |
| | 3 | - | 0,9 | 44,3 | 5,5 | 39,8 | 9,4 | - | - | - | - |
| Soja degomado | 1 | - | traços | 12,6 | 3,6 | 21,7 | 54,5 | - | - | - | 7,5 |
| | 2 | - | - | 12,9 | 3,8 | 22,7 | 53,4 | - | - | - | 7,1 |
| | 3 | - | traços | 12,8 | 3,5 | 22,9 | 54,0 | - | - | - | 6,4 |
| Soja refinado | 1 | - | traços | 12,9 | 2,5 | 21,7 | 56,6 | - | - | - | 6,3 |
| | 2 | - | - | 13,0 | 3,8 | 23,0 | 53,3 | - | - | - | 6,9 |
| | 3 | - | traços | 12,7 | 2,8 | 22,9 | 55,7 | - | - | - | 5,7 |
| Amendoim degomado | 1 | - | - | 13,4 | 2,9 | 43,8 | 38,5 | 1,2 | - | - | - |
| | 2 | - | - | 13,6 | 3,4 | 44,3 | 36,8 | 1,9 | - | - | - |
| | 3 | - | - | 12,6 | 4,1 | 42,1 | 39,1 | 1,9 | - | - | - |
| Amendoim refinado | 1 | - | - | 14,0 | 3,1 | 42,8 | 39,2 | 0,9 | - | - | - |
| | 2 | - | - | 14,1 | 3,2 | 42,6 | 39,0 | 1,0 | - | - | - |
| | 3 | - | - | 13,9 | 3,3 | 42,8 | 38,8 | 1,2 | - | - | - |

Detector: condutividade térmica.

Integrador: Instrumentos Científicos Modelo CG-100.

Coluna: DEGS - Modelo CHRW, diâmetro interno 3/16", comprimento 2,2 m, aço inox.

Fase estacionária: succinato de dietileno glicol 17%.

Gás de arraste: hélio.

Fluxo de gás: 50 ml/min.

Temperatura de Bloco de Injeção: 240°C.

Temperatura da Coluna: 190°C.

Temperatura do Detector: 270°C.

c. Vantagens do Novo Processo

- i - Não causa isomerização das ligações duplas dos ácidos graxos insaturados, pois "M" é um catalisador orgânico.
- ii - "M" não ataca os grupos epoxi, hidroperoxi, ciclopropenil e ciclopropil.
- iii - A reação é essencialmente completa com rendimentos maiores que 99,9%.
- iv - A reação completa ocorre em menos de 1 minuto, sendo que a preparação completa de uma amostra pode ser efetuada num tempo menor que 10 minutos comparados aos "processos de 2-66 (cerca de 15 minutos) e Hartman (cerca de 30 minutos).
- v - Com 1 litro de solução 20% de "M" em metanol, conseguimos preparar 500 amostras, pois são gastos a

penas 2 ml de solução por amostra.

- vi - Os custos do catalisador são reduzidos pois "M" pode ser produzido no país.
- vii - A estabilidade da solução de "M" em metanol é indefinida, enquanto que a solução de BF_3 em metanol possui estabilidade de apenas 3 meses.

5.3 CONCLUSÃO

O novo processo de preparação rápida de amostras de ésteres metílicos, evita a etapa de saponificação; os triglicérideos são diretamente transformados em ésteres metílicos. A glicerina, assim liberada, esterifica os ácidos graxos livres que, posteriormente, são também transesterificados. O novo processo permite uma análise bem mais confiável dos ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais e gorduras animais. A análise é simples e rápida, sendo que o tempo de reação é inferior a 1 minuto, e a preparação completa da amostra, pode ser efetuada em menos de 10 minutos. Ainda, podemos prever o uso do novo processo no controle de qualidade de matéria prima de produtos em indústrias ligadas a óleos vegetais, ésteres, cosméticos, rações e similares, bem como na preparação de amostras para análise na região do infravermelho.

Para este novo processo, foi pedido um depósito de Patente de Invenção.

Título do Invento: NOVO PROCESSO DE PREPARAÇÃO RÁPIDA DE ÉSTERES METÍLICOS COM CATALISADORES ORGÂNICOS.

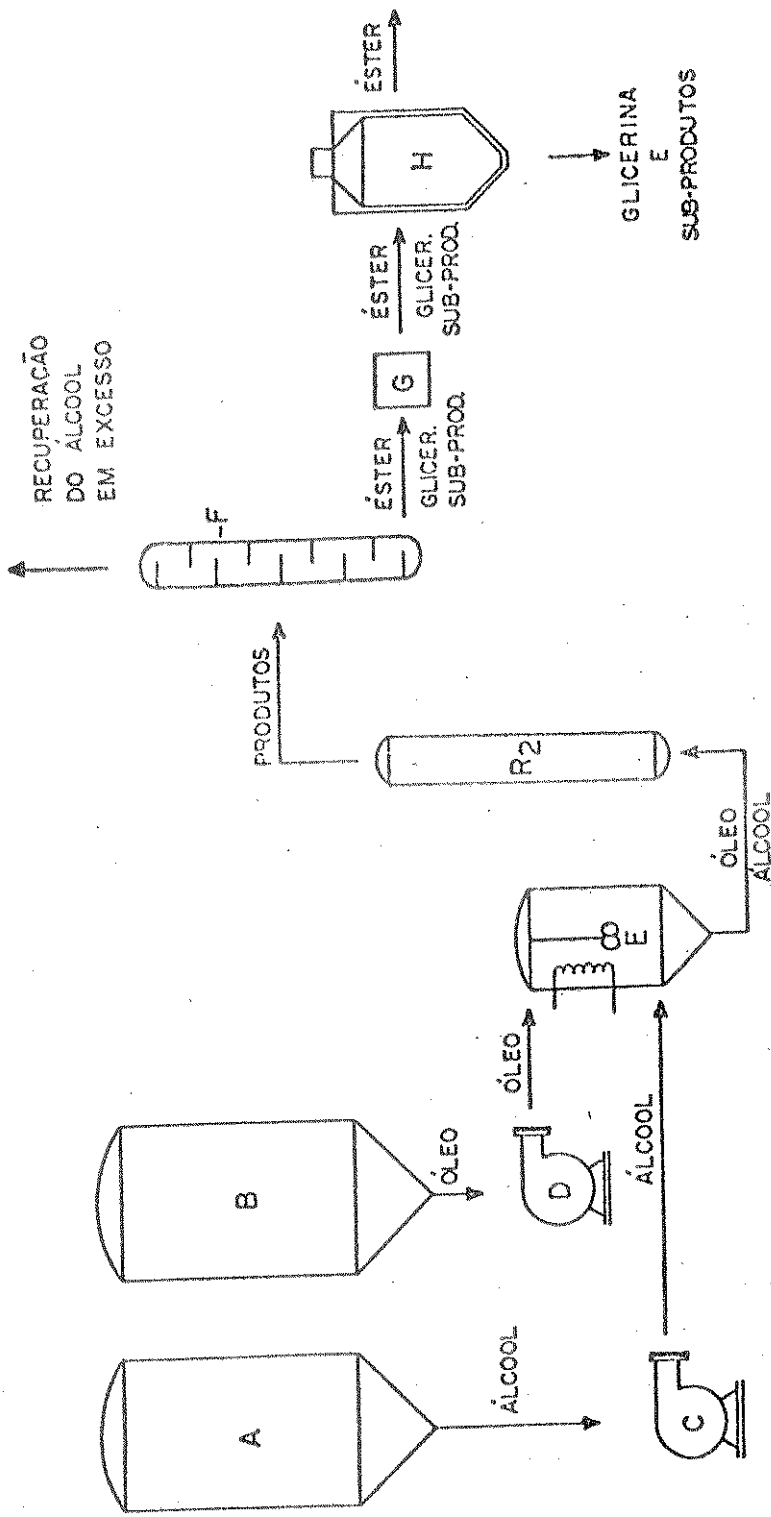
Número de Registro provisório: 1948.

PERSPECTIVAS

A heterogeneização dos novos catalisadores esta sendo processada em nosso laboratório. No final faremos uma seleção dos polímeros que apresentem melhor atividade catalítica, propriedades físicas e maior resistência a lixiviação. A essa altura, daremos início ao dimensionamento e construção da planta mini-piloto, onde testaremos a viabilidade do processo contínuo; o catalisador se encontrará ligado ao polímero sob a forma de bolinhas e permanecerá suspenso no meio reacional. De acordo com o fluxograma 1 o álcool em (A) e o óleo em (B) são bombeados por duas bombas alimentadoras separadas (C e D) para um tanque de agitação e aquecimento (E). Posteriormente, a mistura álcool-óleo é reagida no reator contínuo (R_2) e os produtos da reação são submetidos a uma destilação para recuperação do álcool em excesso (F). Os produtos são resfriados em (G) e centrifugados em (H), onde a glicerina é retirada pela parte inferior da centrífuga e os ésteres pela parte superior. Para o processo envolvendo catalisadores heterogeneizados foi feito um depósito de patente de invenção no INPI através do CNPq, citada no item 4.10. O término da heterogeneização dos novos catalisadores e a construção da planta mini-piloto esta prevista para o programa de doutoramento, num período de 2 a 3 anos.

FLUXOGRAMA I:

Processo Contínuo de Transesterificação, Utilizando Catalisadores Orgânicos Heterogêneos, em Reator Contínuo de Leito Fluidizado.



- A= Reservatório de álcool
 B= Reservatório de óleo
 C= Bomba de alimentação de álcool
 D= Bomba de alimentação de óleo
 E= Tanque de agitação e aquecimento
 R₁=Reator contínuo tubular de leito fluidizado
 F= Coluna de destilação
 G= Resfriador
 H= Centrifugação

BIBLIOGRAFIA

- 1- Aguiar, A.C.S., Rio, R.P., Romano, S., Siekmann, R.W., Energia, Fontes Alternativas, 2, 1980, 8, 9, 10, 29, 57, 62, 63, 64.
- 2- Allinger, L.N., Cava, M.P., Jongh, D.C., Johnson, C.R., Lebel, N.A., Stevens, C.L., "Química Orgânica", Guanabara Dois S.A. . , 2 ed., 1978, P.28.
- 3- Engelman, H., Kaufman, K., Zimmermann, D., Nixon, P., J. Am. oil Chemists' Soc., 57, 1980, 805A.
- 4- Frety, R., Lam, Y.L., Albuquerque, J.C.R., Anjos, J.R.S., 1º Seminário de Catálise, anais 1981, 137.
- 5- Pischinger, G.H., Siekmann, R.W., Falcon, A.M., Fernandes, F. R., trabalho apresentado em Melbourne Australia, 1982.
- 6- Hartman, L., "Tecnologia moderna da indústria de óleos vegetais", fundação centro tropical de pesquisas e tecnologia de alimentos, 1971, p.4.
- 7- Hanahan, D.J., "Lipide Chemistry", John Wiley & Sons, Inc. New York., 1960, p. 42.
- 8- Thurman, B.H., Mattikow, M., J. Am. oil Chemists' Soc., 30 , 1953, 493.
- 9- Rodolfo, R. "Óleos e gorduras vegetais seus subprodutos proteicos", apostila, faculdade de tecnologia de alimentos, Campinas S.P., 1972, p.45.
- 10- Cowan, J.C., J. Am. oil Chemists' Soc., 53, 1976, 344.
- 11- Farris, R.D., J. Am. oil Chemists' Soc., 56, 1979, 770A.
- 12- Snell-Ettre, "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis" , Interscience publishers, New York, Vol.8, 1971, p. 526.
- 13- Markley, K.S., "Fatty Acids: Their Chemistry, properties, production and uses", Interscience publishers, New York, 2 ed , Vol. 4, 1967, p. 2703.

- 14- Kirk, R.E., Othmer, D.F., "Enciclopedia of Chemical technology", Interscience Encyclopedia, Inc. New York, Vol.6, 1952, p.225.
- 15- Ata da reunião de trabalho sobre: Óleos Diesel Vegetal- Implantação de programa tecnológico. Secretária de tecnologia Industrial, 24-06-81.
- 16- Riemenschneider, R.W., J. Am. oil Chemists' Soc., 32, 1955, 678.
- 17- Markley, K.S., "Fatty Acids: their Chemistry, properties, production, and uses", 2 ed, Vol 3, 1964, 1489.
- 18- Swern, D., "Bailey's Industrial oil and Fat products", Interscience publishers New York, 3 ed., 1964, p.29.
- 19- Mattikow, M., J. Am. oil Chemists' Soc., 25, 1948, 200.
- 20- Carter, H.E, et al., J. Am. oil Chemists' Soc., 35, 1958, 335.
- 21- Isler, O., "Carotenoids", Birkhäuser Verlag, 1971, p. 29.
- 22- Formo, M.W., J. Am. oil Chemists' Soc., 31, 1954, 548.
- 23- Eckey, E.W., J. Am. oil Chemists' Soc., 33, 1956, 575.
- 24- Preston, T.S, Spreckel Meyer, S., "A guide to the Analysis of fatty acids and their esters by gas chromatography" Polycience corporation, illinois, 1971, p. A21.
- 25- Siekmann, R.W., Energia, fontes alternativas, 2, 1980, 62.
- 26- Arrowsmith, J.C., John, R., (to colgate-palmolive-peat co) u.S. Pat. 2,383, 580 (1945).
- 27- Swern, D., "Bailey's Industrial oil and fat products", Interscience publishers, New York, 3 ed., 1964, p. 948.
- 28- Luddy, F.E., J. Am. oil Chemists' Soc., 37, 1960, 447.
- 29- Trent, R.W., (to colgate-palmolive-peat co) u.s. pat. 2,383, 632 (1945).
- 30- Kirk, R.E., OTHMER, D.F., "Enciclopedia of Chemical Technology", Interscience Enciclopedia, Inc. New York, Vol.6, 1952, p. 913.

- 31- Allen, H.D., Kline, W.A., (to colgate- palmolive-peat co),
u.s.pat. 2, 383, 579 (1945).
- 32- Swern, D., "Bailey's Industrial oil and fat products", Interscience publishers, New York, 3 ed, 1964, p. 950.
- 33- Hartman, L., J. Am. oil Chemists' Soc., 33, 1956, 129.
- 34- Poré, J., Oleagineux, 15, 1960, 13.
- 35- Schlenk, H., Gellerman, J.L., Analytical Chemistry, 32, 1960, 1412.
- 36- Müller, E., "Neure Anschauungen der Organischen", springer - verlag, Berlin, 1957, p. 450.
- 37- Stofel, W., Chu, F., Ahrens, E.H., Analytical Chemistry, 31, 1959, 307.
- 38- Kapor, V.K., Chawla, A.S., Jindal, o.P., J. Am. oil Chemists' Soc., 56, 1979, 904.
- 39- Metcalfe, L.D., SCHMITZ, A.A., Analytical Chemistry, 33, 1961, 363.
- 40- Schlenk, H., R.T HOLMAN, J. Am. oil Chemists' Soc., 30, 1953, 103.
- 41- Sutton, W.J.L., MOORE, H.E., J. Am. oil Chemists' Soc., 30, 1953, 449.
- 42- Sussman, S., ind. Eng. Chem. 38, 1946, 1228.
- 43- Wright, H.J., CLARK, H.V., COBURN, S.K., Langdon, E.E., Dupuis, R.N., oil & Soap, 21, 1944, 145.
- 44- Feuge, R.O., Gros, A.t., J. Am. oil Chemists' Soc., 26, 1949, 97.
- 45- Feuge, R.O., Bailey, A.E., oil & Soap, 23, 1946, 259.
- 46- Morrison, R., Boyd, R., "Química Orgânica", Fundação Calouste Gulbenkian Lisboa, 5 ed. 1967, p. 695.
- 47- Kaufman, R.P., Anstrichmittel, 10, 1958, 919.

- 48- Gutsche, C.D., pasto, D.J., "Fundamentals of organic Chemistry", prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1975, p. 1062.
- 49- Swern, D., "Bailey's Industrial oil and fat products", Interscience publishers, New York, 3 ed., 1964, p. 55 .
- 50- Paschke, R.F., Wheeler, D.H., J. Am. oil Chemists' Soc., 26, 1949, 278.
- 51- Vogel, A.I., Basset, J., Denney, R.C., Jeffery, G.H., Mendham, J., "Análise Inorgânica Quantitativa", Guanabara Dois S.A., 4 ed., 1981, p. 509.
- 52- Hartman, L., Esteves, W., J. Am. oil Chemists' Soc., 53, 1976, 584.
- 53- Moacir C.E., "Estudo da Remoção de Fosfatídeos de óleos de soja e seus, controle analítico", tese de mestrado apresentada na Faculdade de Tecnologia de Alimentos, Campinas, S.P., 1979, p. 13.
- 54- Swern, D., "Bailey's Industrial oil and fat products", Interscience publishers, New York, 3 ed., 1964, p. 721 .
- 55- O'Connor, R.T., Dupre, E.F., Feuge, R.O., J. Am. oil Chemists' Soc., 32, 1955, 88.
- 56- O'Connor, R.T., Field, E. T., Singleton, W.S., J. Am. oil Chemists' Soc., 41, 1951.
- 57- O'Connor, R.T., J. Am. oil Chemists' Soc., 33, 1956, 1.
- 58- Silverstein, R. M., Bassler, G.C., Morill, T.C., "Identificação Espectrométrica de compostos Orgânicos". Guanabara Koogan S.A., 3 ed., 1981, p. 77.
- 59- Boekenoogen, H.A., "Analysis and Characterization of oils , fats and fat products" Interscience publishers, 1964, p. 316.

- 60- Günther, V.H., "NMR-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag
Stuttgart, 1973, p. 25.
- 61- McGinnis, Dugan, L.R., J. Am oil Chemists', Soc., 42, 1965 ,
305.
- 62- Hartman, L., Lago, R.C.A., Laboratory pratice, Londres, 22 ,
1973, 475.
- 63- Rogozinski, M., J. Gas Chrom., 2, 1964, 136.
- 64- Hornstein, J., Alford, J.A., Elliott, L.E., Crowe, P.F.,
Analytical Chemystry, 32, 1960, 540.
- 65- Cowan, J.C., J. Am. oil Chemists' Soc., 27, 1950, 493.
- 66- Goerlitz, D.F., Gehrke, C.W., Analytical Chemistry, 33, 1963,
76.
- 67- Solomon, H.L., Hurbard, W.D., prosser, A.R., Sheppard,
J. Am. oil Chemists' Soc., 51, 1974, 424.
- 68- Mavrikos, P.J., Elipoulos, G., J. Am. oil Chemists' Soc. 50,
1975, 174.
- 69- Murty, N.L., Craig, B.M., J. Am oil Chemists' Soc., 36, 1959,
549.
- 70- Campos, L.G., Teles, F.F.F., Jham, G.N., J. Am. oil Chemists'
Soc., 59, 1982, 132.
- 71- Gee, M., Analytical Chmemistry, 37, 1965, 926.
- 72- Worthington, R.E., Jellum, M.D., J. Am. oil Chemists' Soc.,
43, 1966, 661.